

Title	加硫ゴムのカーボンブラックによる力学的補強に関する基礎的研究( Dissertation_全文 )
Author(s)	山下, 義裕
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1994-03-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.11501/3094402">http://dx.doi.org/10.11501/3094402</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

②

加硫ゴムのカーボンブラックによる  
力学的補強に関する基礎的研究

1993

山下義裕

## 目次

第一章 緒論	
1.1 緒言	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 従来の研究に関する考察	4
1.4 本研究の概要	11
第二章 理論と実験	
2.1 緒言	17
2.2 理論	
2.2.1 ひずみエネルギー密度関数	17
2.3 実験	
2.3.1 測定試料及びその作成方法	20
2.3.2 完全二軸伸張実験	21
2.3.3 一軸拘束二軸伸張実験	22
2.3.4 均等二軸バルーン測定	22
2.3.5 一軸伸張測定	24
第三章 カーボンブラックによる補強ゴムの ひずみエネルギー密度関数	
3.1 緒言	27
3.2 実験方法	27
3.3 実験結果	
3.3.1 二軸伸張実験によるカーボンブラック補強 ゴムのひずみエネルギー密度関数の算出	28
3.3.2 補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の 温度特性	31
3.4 考察	38
3.5 結論	40

#### 第四章 ランダム高次ネットワーク構造モデルを用いた カーボンブラックによるゴムの補強メカニズム

4.1 緒言	43
4.2 ネットワーク弾性理論	
4.2.1 ネットワークを形成する1本の要素の配向	45
4.2.2 要素の方向と各軸のなす角 $A_i$	47
4.2.3 主軸方向への伸張による応力-ひずみ関係	48
4.2.4 エネルギー法によるひずみエネルギー 密度関数の計算	49
4.3 いくつかの計算例	50
4.4 結果	
4.4.1 ウレタンフォームのW関数	52
4.4.2 非線形要素からなる高次ネットワークの モデル計算	55
4.5 考察	57
4.6 結論	57

#### 第五章 高伸張下におけるゴムのエネルギー弾性

5.1 緒言	61
5.2 実験	
5.2.1 試料	62
5.2.2 W関数の測定	62
5.3 結果	62
5.4 考察	
5.4.1 ひずみエネルギー密度関数について	65
5.4.2 一軸測定による熱力学解析	71
5.5 結論	72

#### 第六章 ゴムの二軸伸張強度におけるカーボンブラック 補強の効果

6.1 緒言	75
6.2 実験	76

6.3 結果	
6.3.1 破壊伸張比と破断応力	76
6.3.2 ひずみエネルギー密度関数	79
6.4 考察	
6.4.1 破断伸張比	82
6.4.2 破断応力	85
6.5 結論	86

#### 第七章 補強ゴムの二軸応力解析のためのひずみエネルギー 密度関数の工学的簡易評価法に関する研究

7.1 緒言	87
7.2 純ゴム及びカーボンブラック補強ゴムのW関数形	87
7.3 実験	
7.3.1 測定法	89
7.3.2 安定化处理	90
7.3.3 ひずみエネルギー密度関数における 粘弾性効果	90
7.3.4 変形ヒステリシスについて	92
7.4 結果とW関数の近似関数	
7.4.1 単純な近似関数	92
7.4.2 近似度の高い近似関数	99
7.4.3 一軸拘束二軸変形及び一軸伸張特性の データのみで近似式を推定する簡易法	101
7.5 考察	
7.5.1 それぞれの近似式の近似能力	103
7.5.2 補強効果としての $\gamma$ 関数の推定	105
7.5.3 Moony-Rivlinプロットによる $C_1$ 、 $C_2$ との比較	108
7.6 結論	110

#### 第八章 まとめ

謝辞	114
研究発表	115



## 第一章 緒 論

### 1.1 緒言

これまで川端、松田ら<sup>1)~3)</sup>により充填剤を含まないゴムのひずみエネルギー密度関数の形が明らかにされてきた。その後大山、川端<sup>4)~7)</sup>によりカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数形の解明が引続きなされてきた。本研究ではこれらの知見を基にさらにこれら研究を進展させ、カーボンブラックを添加することによって弾性率、強度とも飛躍的に増大するメカニズムを解明するため詳細にカーボンブラック補強系のひずみエネルギー密度関数の解析を行った。すなわち、このひずみエネルギー密度関数が純ゴムの場合と比べてどのように変化しているかを探り、そこからどのような内部での補強メカニズムを仮定すれば実際の現象結果を説明できるのかという筋道を通して、カーボンブラックによる補強機構を明らかにしようと試みた。

今日では構造解析のために様々な機器が活躍している。ゴムの補強に関しては、電子顕微鏡、NMR、粘弾性スペクトロメーターなどが盛んに用いられており、これらによってカーボンブラックによる補強メカニズムを探ろうとした研究は数多くある。しかし、補強の効果を正確に知るためにはその物質の力学的性質を的確に把握しなければならない。ところがその力学測定は一軸伸張による測定が大部分であり、その測定をもって全ての力学的結果を代表させてしまっている。その端的な誤りの一つが

Mooney-Rivlinプロットである。今日に至るまでカーボンブラックによる補強のメカニズムが依然として完全に解明されていない背景には力学的観測という観点が不十分であることもその一因にあると思われる。

このように本研究は二軸伸張実験によるひずみエネルギー密度関数の測定を中心にカーボンブラックで補強されたゴムの補強メカニズムを探っていくものである。

## 1.2 本研究の目的

ゴムがカーボンブラック粒子によって著しく補強されることは古くから知られており、この補強ゴムは広く実用されている。カーボンブラックによる補強効果は著しく、たとえば一軸伸張下での強度は未補強の純ゴムのそれに比べ10倍以上になることも珍しくない。川端<sup>8)</sup>は複合材料を次のように定義している。

複合材料：材料の複合によって新しい性質を持つように設計された材料。

第一種複合：複合によって材料のそれぞれの力学的性質が単純に複合される場合。ここで単純とは複合材の性質が弾性理論など数学的理論によって推定できるような場合を意味する。

第二種複合：複合によって材料の潜在的な性質が引き出され、単純に予測できない高度の複合効果を表す場合。

第一種複合は通常の繊維強化または粒子強化複合材料である。第二種複合はゴムにカーボンブラックを添加したような場合であり、その弾性率、強度とも第一種複合則により得られる結果よりもはるかに高い。この第二

種の補強機構はまだ明確ではなく、これが解明されると直ちにゴム以外の物質の粒子強化に応用されよう。本研究の目標はここにある。

これまで川端らによって純ゴムの構成方程式が詳細に研究されデータが蓄積されてきた。ここで構成方程式は自然界に存在する物質法則の数学的な近似モデルであり、連続体の力学をベースにしたものであって分子パラメーターを含んではいないが、物質の力学的挙動を近似するのに適している。構成方程式が決定されるといろいろな力学的性質は運動方程式を与えられた境界条件で解くことによって解明される。この意味において構成方程式を決定することは重要である。このための構成方程式は物質が異なってもその不変性は保持され、構成方程式の差異はパラメーターの値を変えることによって表現できること、パラメーターの推定が容易であることが望まれる。微少変形の場合は $\sigma_{ij}=E_{ijkl}\epsilon_{kl}$ において弾性定数テンソル $E_{ijkl}$ で力学的性質を記述することができるが、大変形非線形の場合、このような線形式は成り立たないので原点に戻り、弾性ポテンシャル関数を用いる。すなわちゴム状物質の力学的性質を記述する物質関数としてひずみエネルギー密度関数 $W$ を用いる<sup>9),10)</sup>。応力、ひずみとひずみエネルギーの関係は次式で記述される。

$$\sigma_{ij} = \partial W / \partial \epsilon_{ij} \quad (1.1)$$

ひずみエネルギー密度関数が既知ならば上式を利用して応力テンソルを求めることができる。逆に上式を利用してひずみエネルギー密度関数 $W$ を決定することができる。これらの関数は通常よく行われている一軸引張り試験では求めることができず、二軸引張り試験を必要とする。



本研究はこれまでの川端らによる研究によってひずみエネルギー密度関数を測定するための精密な二軸引張り試験機や一軸拘束二軸変形専用機、バルーン法による均等二軸強度測定機等がすでに開発されていること、また純ゴムでの詳細な実験結果やひずみエネルギー密度関数の解明がなされているという有利な条件を利用し、カーボンブラック補強ゴムの測定結果をもとにゴムの内部でどのような補強メカニズムにより補強効果が発現するかを探っていった。そしてその過程でこの結果を基に内部構造を推定したモデル化やその他の測定装置による構造解析も併せて行いながら補強メカニズムをより確実なものにしていくことを試みた。

更に得られたひずみエネルギー密度関数は近年盛んに用いられるようになった有限要素法(FEM)を用いて大変形問題を解くためにも重要である。従来用いられている一軸伸張によるMooney-Rivlinプロットから得られるひずみエネルギー密度関数ではカーボンブラックで補強したゴムのみならず純ゴムの結果をも十分に近似することができず、そのために計算結果と実測の間に大きな開きを生じていた。二軸測定によるひずみエネルギー密度関数が工業的な分野においても貢献できるものと期待される。

### 1.3 従来の研究に関する考察

ゴムにカーボンブラックを混ぜることによって著しく強くなることが偶然に英国のタイヤ会社で発見されたのは1910年のことである。その後1912年頃、アメリカのグッドリッチタイヤ会社がOens Lagerの指導のもとにこの技術をいれて本格的に生産したタイヤ"Black Silver Town"が

カーボンブラックをいれたタイヤの始まりである<sup>11)</sup>。

「ゴムが補強された」という表現は、補強剤を添加しない純ゴムに比べて添加したゴムの弾性率、強度、摩耗性、疲労強さ、引裂き強さなどが増加したときに用いられる。そしてゴムにカーボンブラックを添加することによってこれらいずれの性質も飛躍的に増大することから、カーボンブラックによる補強メカニズムを解明するために数多くの研究がなされてきた。また最近ではカーボンブラックにかぎらずシリカ等にも同様の補強性のあることが分かってきた。

しかしそれにもかかわらず、今だにそのメカニズムは解明されていないのが現状である。ここではこれまでに提案されたいくつかの説について簡単に説明する。総説としてはいくつかの文献がある<sup>12)~15)</sup>。

#### (1) ネットワーク構造説<sup>16)~20)</sup>

カーボンブラックやカーボンブラックアグリゲート間にゴムの分子鎖による橋かけがなされ全体としてネットワーク構造を形成することによって補強がなされているというものである。

Hess<sup>18)</sup>は、電子顕微鏡観察より3次元網目構造の存在を確認した。彼はカーボンブラックを混練りしたゴムを冷凍させたのち、特殊な装置によって1,000ないし、2,000オングストロームのきわめて薄い形状にスライスした。この薄片を電子顕微鏡用銅製グリッドの上に乗せ、その上を有孔の100ないし200オングストローム厚さのカーボンフィルムで皮膜し、そのままベンゼン蒸気抽出装置に格納して可溶性ゴムを完全に除去した。この時、



試料はカーボンフィルムでおさえられているので、膨潤することができない。従ってカーボンゲル網状構造は原試料のままの空間配置を保っていると推定している。

Dannenberg<sup>20)</sup>は、3次元網状構造が補強に貢献しているものであり、そのおのおのはゴム分子が架橋することによって保持されていると推定した。またHessの実験結果をもとに、カーボンゲルは、平均50nmのストランドをもった3次元構造のふるい状の網目構造を形成し、この厚さをもったストランド中では、単一アグリゲートは密集して一列に配列しており、このような複合繊維体はきわめて硬く強く、伸張性は限られていると考えた。きわめて細い繊維体とゴムとの強い結合は応力下におけるその分配および弛緩効果によって、ゴムの引張り強さの向上に大きな寄与をするであろう。また、引き裂きが成長していく場合、これと直角に配列している複合繊維組織は、いわゆる Knotty 効果を起こし、引き裂き抵抗性を向上させるであろうことは想像にかたくない。このようなネットワーク構造が存在するであろうと考えている研究者は多い<sup>21)~26)</sup>。

## (2) Guth-Gold 式<sup>27),28)</sup>

彼らは次のような式を提出した。

$$E_r/E_g = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (1.2)$$

$E_r$ は充填ゴムのモジュラス、 $E_g$ は充填剤を含まない純ゴムのモジュラス、 $\phi$ はカーボンブラックの容積分率である。この式は多くの研究者によって取り上げられ、充填剤を含んだ系での高ひずみ下の動的モジュラス、引張

りモジュラス、引張り強さ、破壊時の伸びなどに適用された。

しかしこの式を補強性カーボンに適用しようとする、その実測値の方がこの式より算出される値に比べ、はるかに高いので補正が必要になる。そこでカーボンの配合量及び密度より計算された容積分率に変わって、より大きい有効容積分率を導入する方法が有望視されるようになった。しかし近年この取扱が分子論的立場では間違っていることが指摘され、充填剤表面における分子鎖の活性化の概念によるゴムの新しい分子論的解釈が提出されている<sup>29)</sup>。

## (3) ストラクチャー説

Payne<sup>30),31)</sup>は充填ゴムの動的せん断モジュラスがひずみの振幅によって大きく支配されることを見いだした (Payne 効果)。ゴム中にある配合量以上のカーボンを均一に分散させた場合には、アグリゲート同士の van der Waals 力によって互いに引き合い、網状構造が形成される。静止もしくは低振幅下では、これが保持されるが、振幅が増加していくと、網状構造が破壊され、モジュラスは低下していく。すなわち、高振幅下における動的せん断モジュラスの低下は、ゴム中に分散したカーボンブラックアグリゲートが形成している網状構造の破壊に起因するというものである。

Medalia<sup>32)~34)</sup>はこの構造中に取り込まれたゴムが補強に寄与していると主張した。またKraus<sup>35)</sup>は300%モジュラスは配合カーボン容積分率 $\phi$ に、ストラクチャー関数 $a$ をかけた値との間に密接な関係があり、この係数が大きくなると弾性率が急激に大きくなることを指摘した。



しかしこの説に対しては批判もある<sup>36)</sup>。カーボンブラックがゴム中でも凝集してストラクチャーが形成されるかどうかの研究は、微小振幅で測った粘弾性と電気伝導度によってなされてきた。振動振幅をふつうの数%から下げて $10^{-4}$ 程度にして測ると、貯蔵弾性率 $G'$ はカーボン量とともに上がり、損失弾性率 $G''$ はある振幅のところで極大を生じ、いわゆるPayne効果が生じる。損失角 $\delta$ も大きくなり、これがゴム中のストラクチャー存在の根拠になっている。振幅が大きいと減少するのは二次構造が破壊されるためである。しかし、研究は分散性の初期の物性にとどまっているのが現状であり、補強性との関連については報告がない。Payne効果などは確かにストラクチャーと関係があるように見えるが、これと補強作用との関係の実験はあまりない。むしろ互いに関係がないと言う議論もかなり多いようである。

補強性は混練りも充分に行い、Payne効果のなくなった加硫ゴムの大変形で問題になるのである。カーボンブラック間に凝集力による結合があっても、混練りやPayne効果ですぐ壊れるような弱い結合であり、補強性はむしろもっと別のところにあると考えるべきであろう。

またFunt<sup>37)</sup>も従来から唱えられてきたアグリゲート間のvan der Waals力によって網状構造が形成され、これに振動を与えると破壊が生じる結果、弾性モジュラスが低下するという機構はFitzgerald<sup>38)</sup>のオイル-カーボン系においてのみ成立するものであり、ゴム-カーボン系に対しては全く別なメカニズムを導入する必要があると述べている。

#### (4) シェルラバー説 (C相による補強メカニズム説)

カーボンブラックに吸着しているゴムによって補強効果が引き起こされるという説<sup>39)~49)</sup>である。Mullins効果やPayne効果は充填剤の活性が高いものほど強くあらわれる。またトレッド耐損耗率と界面に吸着したゴム量との間には比例関係があること、充填剤の表面を不活性にすると弾性率が大きく低下することなどから、界面のゴムの存在が補強に関与していると考えにいたった。ゴムと充填剤の界面には、なんらかの高次構造が存在することは近年NMRにより確かなものになってきた。一方、界面とポリマーの相互作用については西の総説がある<sup>50), 51)</sup>。しかし彼らが補強作用の理論の根拠にしたのはアインシュタインの粘度式をもとにした式である。アインシュタイン式は粒子のまわりに固定した液体が粒子の回転にともない回転する時のエネルギー損失を粘性抵抗にしたものであり、実際の補強効果と合わせるためには、固定層を非常に大きく見積もらなければならない。しかし、パルスNMRのいわゆる $T_2$ 成分の値から得られる固定層は、粒子体積の10%ぐらいである。さらにこのアインシュタインの式は媒体が液体の場合に成立するものであるが、ゴム中の充填剤では粒子のまわりに生じたひずみはゴムを通して遠くに伝わるので固定層の問題ではない<sup>36)</sup>。

#### (5) 分子滑り説

Dannenberg<sup>52)</sup>によって出された説で変形過程でのゴムとカーボンブラックの作用を次のように説明している。

1)、2つのカーボンブラック間に橋かけ状態でいく本かのゴム分子鎖が



吸着している。このゴム分子鎖は応力を受けるとカーボン表面でスリップする程度の結合力で付着しているとみなす。

2)、初めにいちばん長さの短い分子鎖が完全伸張に達し、カーボン表面での滑り、脱着、分子鎖の切断が起こる

3)、全部の分子鎖が伸張され、高モジュラス、分子配列により強度の増加がもたらされる。

類似の補強メカニズムはHouwink<sup>53)</sup>やBueche<sup>24), 54)</sup>により提案されている。Buecheは隣接し合った充填粒子間の網状構造中の連鎖が伸張し破壊もしくは滑ることにより強度の増大およびMullins効果を説明している。

#### (6) 絡み合い説

カーボンブラックとゴムマトリックス界面に存在するゴム層（バウンドラバー）とそれを取りまくバルクラバーとの絡み合いがゴムの補強性に大きな効果をもつというものである。Meinecke<sup>55)</sup>は、例えばvan der Hoff、Kraus、Smithなどにより絡み合いが弾性体のモジュラスに著しい影響を及ぼすことが明らかにされてきたことから、バウンドラバー間の絡み合いが充填剤の補強効果に大きく寄与しているに違いないと考えた。また、架橋点の方向へ分子鎖に沿って永久的な絡み合いの滑りが起こることがMullins効果に大きな影響を及ぼすことが確認されてきた<sup>56)</sup>。

Funt<sup>57)</sup>は、充填剤がゴムの物性を補強するのは、次の2つの機構によるものであろうと推定している。

1) 流体力学的効果・・・カーボンブラックの容積効果であり、

Guth-Gold式より描き出される。

2) バウンドラバーとバルクラバーの絡み合い・・・両者の移行領域において絡み合いが形成され、有効架橋密度を増加させる。Payne効果は、この絡み合い数の増減に起因する。

#### (7) 高次ネットワークモデル

川端、大山<sup>58), 59)</sup>はカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の測定から次式を提案した。

$$W = V_p [C_p T(I_1 - 3) + \beta_p(I_1, I_2)] + \gamma(I_1, V_c) \quad (1.3)$$

ここで $V_p$ 、 $V_c$ は純ゴムおよびカーボンブラックの体積分率である。右辺の[ ]内は純ゴムの $W$ 関数形がほぼそのまま残され、 $\gamma$ 関数は補強すなわち充填によって新たに加わる項である。この式より補強効果は温度が関与しない強いエネルギー項であることから、このようなエネルギーを持つ要素で組み上がった高次の網目構造を提案した。

本研究は(7)で説明した川端らによる知見をもとに更に詳細に検討したものである。

#### 1. 4 本研究の概要

以下に各章の概要を記す。

#### 第一章 緒論



本研究の目的はカーボンブラックによって補強されるゴムの強度が通常の複合則で予測されるよりもはるかに高くなることの補強メカニズムを解明することである。我々はその手段としてこれまで川端らにより培われてきた有限変形下における応力ひずみ挙動を記述する物質パラメーターである物質関数（ひずみエネルギー密度関数）を用い、実験事実とモデル計算等により内部での補強メカニズムを探ることを試みた。

さらに従来の研究に関する考察をとおして、本研究の位置づけを明確にした。

## 第二章 理論と実験

本研究の基礎となったひずみエネルギー密度関数理論の簡単な説明及び実験方法について説明する。測定に用いた試料はポリイソプレンラバーとスチレン-ブタジェンラバーである。補強剤としてはカーボンブラックとシリカを用いた。また、ここで用いた実験装置はこれまで川端によって試作されてきたものである。主な装置は一軸伸長試験機、全二軸伸長試験機、一軸拘束二軸変形専用試験機、均等二軸バルーン装置等である。

## 第三章 カーボンブラックによる補強ゴムのひずみエネルギー密度関数

この章ではカーボンブラック補強ゴムの応力-ひずみ関係を全二軸変形下における測定、精密な温度特性の測定をとおして、その解析からひずみエネルギー密度関数についての詳細な知見を得た。その結果、川端、大山により提案されたカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関

数の正しいことが確認された。さらに補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の形はゴムの種類に関係しないばかりでなく、補強剤の種類にも関係なく共通であることがわかった。

## 第四章 ランダム高次ネットワーク構造モデルを用いたカーボンブラックによるゴムの補強メカニズム

この章ではひずみエネルギー密度関数の温度変化測定の結果より、補強は温度によらないエネルギー弾性の寄与によるものであるという実験結果をもとに、このようなエネルギー弾性を示すネットワーク構造が内部に実際に形成されていたならばどのようなひずみエネルギー密度関数になるかを計算し実測の結果と比較検討した。その結果、ランダムネットワークモデルを用いて計算したひずみエネルギー密度関数の結果と実測のカーボンブラック補強ゴムのそれとはよい一致が見られた。この結果はカーボンブラックアグリゲート間やカーボンブラックの表面にゴム分子の端が捉えられることによってゴム分子がガウス鎖とは異なったかなり伸張された状態になりゴムの分子鎖束からなる高次ネットワークが形成され、このネットワークが補強効果を発現しているという推測を裏付ける根拠の一つになる。

## 第五章 高伸張下におけるゴムのエネルギー弾性

第四章で推測された高次ネットワークはエネルギー弾性を示すことがわかった。そうするとゴム分子がかなり伸張された状態ではゴムのひずみ



エネルギー密度関数の中のエントロピー弾性に寄与する部分が減少し、エネルギー弾性に移行していくと考えられる。このことを確認するために純ゴムの高伸張下における温度特性を精密に測定した結果、この仮説の妥当性が確認された。

## 第六章 ゴムの二軸伸張強度におけるカーボンブラック補強の効果

カーボンブラックやシリカにより補強されたゴムの破壊基準を探索するのがこの章の目的である。破壊の基準には最大ひずみ説や最大応力説、最大せん断応力説、最大せん断ひずみエネルギー説など数多くの説が提案されているが純ゴムおよびカーボンブラック等で補強されたゴムに関しては最大ひずみ説がほぼ成立するであろうことが一軸及び均等二軸測定の結果より明らかになった。

## 第七章 補強ゴムの二軸応力解析のためのひずみエネルギー密度関数の工学的簡易評価法に関する研究

カーボンブラック等補強ゴム系のひずみエネルギー密度関数は工業的観点からも大変形非線形下での有限要素法を解くために重要である。ここでは一軸から均等二軸までの全二軸変形にわたって適応でき、かつ実際問題として使いやすいひずみエネルギー密度関数形を提案することを試みた。

## 第八章 まとめ

以上である。

## 文献

- 1) S.Kawabata, M.Matsuda, K.Tei & H.Kawai, *Macromolecules*, Vol.14, 154 (1981)
- 2) M.Matsuda, S.Kawabata & H.Kawai, *Macromolecules*, Vol.14, 1688 (1981)
- 3) M.Matsuda, S.Kawabata & H.Kawai, *Macromolecules*, Vol.15, 160 (1982)
- 4) S.Kawabata, M.Matsuda, H.Ohyama & S.Tsukada, "Composite Materials", K.Kawata & T.Akasaka, Ed., *Proc.Japan-U.S. conference*, Tokyo (1981)
- 5) S.Kawabata, *Proc.IUPAC 28th Macromolecular Symp.*, Amherest USA, 484 (1982)
- 6) S.Kawabata & H.Kawai, "Advances in Polymer Science", Vol.24, 90 (1977)
- 7) 川端季雄、日本レオロジー学会誌、Vol.7, 95 (1979)
- 8) 川端季雄、複合材料シンポジウム、日本複合材料学会 (1984)
- 9) A.E.Green & J.E.Adkins, "Large Elastic Deformations and Non-Linear continuum Mechanics", Clarendon Press, Oxford (1960)
- 10) I.M.Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", Second Edition, John Wiley & Sons (1985)
- 11) "カーボンブラック便覧"、カーボンブラック協会編、図書出版社 (1971)
- 12) 占部誠亮、ポリマーダイジェスト (1988~)
- 13) J.B.Donnet, A.Voet, "Carbon black", Marcel Dekker Inc. (1976); 高橋、山下、堤沢、"カーボンブラック"、講談社サイエンティフィック (1978)
- 14) 佐藤良泰、"高分子工学講座7 ゴムの性質と加工"、215 (1965)
- 15) 林毅編、"複合材料工学"、日科技連 (1971)
- 16) F.Endter, *Rubber Chem. & Technol.*, Vol.27, 1 (1954)
- 17) J.Kruse, *ibid.*, Vol.46, 653 (1973)
- 18) L.L.Ban, W.M.Hess & L.A.Papazian, *ibid.*, vol.47, 858 (1974)
- 19) G.R.Cotton & E.M.Dannenberg, *Tire Sci. Technol.*, Vol.2, 211 (1974)
- 20) E.M.Dannenberg, *Rubber Chem. & Technol.*, vol.59, 512 (1986)
- 21) A.M.Gessler, *Rubber Age*, 101, (12), 54 (1969)
- 22) E.M.Dannenberg, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, Vol.42, T26 (1966)
- 23) R.Houwink, *Rubber Chem. & Technol.*, vol.29, 888 (1956)
- 24) F.Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.4, 107 (1960)
- 25) J.O'Brien, E.cashell, G.E.Wardell, V.J.McBrierty, *Macromolecules*, Vol.9, 653 (1976)
- 26) 藤本邦彦、御船直人、東良彦、日本ゴム協会誌、Vol.61, 284 (1988)
- 27) E.Guth & O.Gold, *Phys.Rev.*, Vol.53, 322 (1938)
- 28) E.Guth, *Proc.Rubber Technol.*, 2d.(London), 353 (1948)
- 29) 秋山、井上、西、"ポリマーブレンド"、シーエムシー (1981)
- 30) A.R.Payne, *J. Polym. Sci.*, Vol.6, 57 (1962)
- 31) A.R.Payne & R.E.Whittaker, *Rubber Chem. & Technol.*, Vol.44, 440 (1971)
- 32) A.I.Medalia, *J. Colloid Interface*, Vol.32, 115 (1970)



- 33) A.I.Medalia, Rubber World, Vol.168,(5),49 (1973)
- 34) A.I.Medalia, Rubber Chem. & Technol., Vol.47,411 (1974)
- 35) G.Kraus, Polym., Letter, Vol.8,601 (1970)
- 36) 古川淳二, "ポリマーダイジェスト", 6月号, 10 (1988)
- 37) J.M.Funt, ibid., Vol.61,842 (1988)
- 38) E.R.Fitzgerald, ibid., Vol.55,1547 (1982)
- 39) 藤本邦彦, 日本ゴム協会誌, Vol.8, 602 (1964)
- 40) 藤本邦彦, 日本ゴム協会誌, Vol.10, 843 (1965)
- 41) 藤本邦彦, 猪俣玄一, 日本ゴム協会誌, Vol.15, 383 (1966)
- 42) J.W.Watson, Trans. Inst. Rubber Ind., vol.32,204 (1956)
- 43) E.M.Dannenberg, Rubber Age, Vol.98, No.10,81 (1966)
- 44) P.P.A.Smit, Rubber chem. & Technol., vol.41,1194 (1968)
- 45) A.M.Gessler, Rubber Age, 101,(12),54 (1969)
- 46) S.Kaufman, W.P.Slichter & D.O.Davis, J. Polym. Sci., A-2, 9,829 (1971)
- 47) J.O'Brien, E.Cashell, G.E.Wardell & V.J.McBrierty, rubber Chem. & Technol., Vol.50,747 (1977)
- 48) T.Nishi, ibid., Vol.51,1075 (1978)
- 49) H.Serizawa, T.Nakamura, M.Ito & K.Tanaka, Polym. J., Vol.15,201 (1983)
- 50) 西敏夫, 表面, Vol.20, 316 (1982)
- 51) 西敏夫, "複合材料と界面", 総合技術出版, 268 (1986)
- 52) E.M.Dannenberg, Trans. Inst. Rubber Ind., Vol.42,T26 (1966)
- 53) R.Houwink, Rubber Chem. & Technol., vol.29,888 (1956)
- 54) F.Bueche, "Physical Properties of Polymers", Interscience Publishers (1962)
- 55) E.A.Meinecke & M.I.Taft, Rubber Chem. & Technol., Vol.61,534 (1988)
- 56) I.Soos, Int. Polym. Sci. Technol., Vol.9,(12),T/84 (1982)
- 57) J.M.Funt, Rubber Chem. & Technol., Vol.61,842 (1988)
- 58) S.Kawabata, M.Matsuda, H.Ohyama & S.Tsukada, "Composite Materials", K.Kawata & T.Akasaka, Ed., Proc. Japan-U.S. conference, Tokyo (1981)
- 59) S.Kawabata, Proc. IUPAC 28th Macromolecular Symp., Amherest USA, 484 (1982)

## 第二章 理論と実験

### 2.1 緒言

カーボンブラックを含まない純ゴムにおけるひずみエネルギー密度関数はこれまで川端らにより詳細に測定されてきた<sup>1)~3)</sup>。一方、補強剤であるカーボンブラックを添加した系においても、そのままこれらの測定装置を利用することができる。ゴム材料における二軸測定の重要性は川端<sup>4)</sup>による文献に詳しい。

用いた試料はポリイソプレンラバー(IR)とスチレン-ブタジエンラバー(SBR)である。IRはゴム弾性的性格の強い材料の代表であり、SBRはプラスチック的性格が強いゴムであるので、この2種類のゴムを用いることでほぼ一般的なゴム全体をカバーできると考えられる。補強剤としてはカーボンブラックを選んだ。これはカーボンブラックがゴム用の補強剤としては最もポピュラーかつ最も補強性が高いからである。カーボンブラックで得られた結果が他の補強性のある微粒子でも成り立つかどうかを検討するためにシリカを、非補強系の代表としては炭酸カルシウムを用いた。

### 2.2 理論

#### 2.2.1 ひずみエネルギー密度関数<sup>5)~7)</sup> (W関数)

大変形理論は微小変形理論がそうであるように弾性体を対象にして発展してきた関係からひずみエネルギー密度関数Wは、ふるくは例えばGreenとZerna<sup>8)</sup>によると"Elastic potential per unit volume"と定義されてい



る。ゴムは基本的には弾性体の性格を強くもつのでこの弾性理論を適用するのが自然である。しかし厳密にはゴムは非弾性の性質を帯び、現象的には例えば応力のヒステリシス現象、応力緩和現象、履歴効果など非弾性体の挙動を示す。従って変形時に外部からなした仕事 $\bar{w}$ はそのまま内部の弾性ポテンシャルの増加と等しくならない。しかし力学的に外部印加力対ひずみの関係を議論するかぎり、変形様式を明確にした条件の下で外部印加力と変形との関係を求め、それより物体を弾性体と見なし $W$ を決定すると、その変形様式またはそれに近い変形に対して応力とひずみの関係はこの $W$ より求まる。またその $W$ は上記のような非弾性の性質を帯びる場合も外部力-ひずみの関係を推定するのに唯一の手掛かりとなる関数となる。以上によりここでは変形様式を明示して物体を弾性体と見なし、ひずみエネルギーをGreen、Zernaのそれと同様に定義して外部から加えた力と変形によってこれを求める。たとえば等速伸張過程の場合、往と復の過程の応力にヒステリシスが存在する場合、往過程から求める $W$ と復過程から求める $W$ を別々に測定し、実際の力学的変形解析時に近似的手法を導入し応力と変形の関係を近似的に推定することができる。また $W$ の時間的消失現象を応力緩和実験によって求めておけば粘弾性挙動の解析が可能となる。これは微小変形理論において線形弾性理論を基本として弾性率 $E$ を用い非線形体や非弾性体に対しては $E$ への非線形性の導入、緩和弾性率 $E(t)$ の導入などによって非線形弾性体、粘弾性体へ拡張しているのと同様の手法である。

連続体の変形をGreenの変形テンソルの不変量 $I_1, I_2, I_3$ で表すとき、これらは変形下での連続体の主軸伸長比 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ によって次のよう

に表される。

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2, I_3 = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2. \quad (2.1)$$

弾性体の場合、変形によって弾性体内部に蓄えられるひずみエネルギーを未変形時の単位体積当たりで表示してひずみエネルギー密度とし、これを $W$ とすると、 $W$ は $I_1, I_2, I_3$ の関数 $W(I_1, I_2, I_3)$ で表され、単位は $J/m^3$ である。主伸長比 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ に対する主応力( $\sigma$ )は工学応力(Engineering stress)として、 $W$ より

$$\sigma_i = 2\lambda_i \left[ \frac{\partial W}{\partial I_1} + (\lambda_j^2 + \lambda_k^2) \frac{\partial W}{\partial I_2} + \lambda_j^2 \lambda_k^2 \frac{\partial W}{\partial I_3} \right] \quad (N/m^2) \quad (2.2)$$

$(i, j, k, = 1, 2, 3; i \neq j \neq k)$

となる。ここで $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2, \partial W / \partial I_3$ は $W$ 関数から導かれる物質特性値である。弾性体が一軸または二軸変形下で体積不変、すなわち非圧縮性であると見做すと、 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ となり $I_3 = 1$ (一定)となる。これによって $\partial W / \partial I_3$ を消去できるので、二軸応力下での応力-ひずみ関係は(2.2)式より

$$\sigma_1 = \frac{2}{\lambda_1} \left( \lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (2.3)$$

$$\sigma_2 = \frac{2}{\lambda_2} \left( \lambda_2^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (2.4)$$

となる。ただし二軸伸長比を $\lambda_1, \lambda_2$ として $I_1, I_2$ は次のようになる。

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_1^{-2} \lambda_2^{-2} \quad I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2}. \quad (2.5)$$

(2.3)、(2.4)式より、 $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ は二軸実験より $\lambda_1, \lambda_2$ に対する応力 $\sigma_1, \sigma_2$ の測定から(2.6)、(2.7)のように求めることができる。



$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = \frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left[ \frac{\lambda_1^3 \sigma_1}{\lambda_1^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} - \frac{\lambda_2^3 \sigma_2}{\lambda_2^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} \right] \quad (N/m^2), \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{1}{2(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)} \left[ \frac{\lambda_1 \sigma_1}{\lambda_1^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} - \frac{\lambda_2 \sigma_2}{\lambda_2^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} \right] \quad (N/m^2), \quad (2.7)$$

一般に $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ はいずれも不変量 $I_1$ 、 $I_2$ の関数である。一軸伸長変形も二軸変形領域の境界変形として二軸変形に含まれる。 $\lambda_1$ または $\lambda_2$ のいずれかを1に固定しての伸長は、一軸拘束二軸変形と呼び、この変形は $I_1$ 、 $I_2$ 領域の中央を通り、それゆえその線上の $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ 値は全二軸変形下での代表値として扱うことができ、二軸変形の基本変形と見なせる。従って一軸拘束二軸変形特性を基本特性にして $\partial W/\partial I_1$ の関数表示を行なうことの重要性が、 $I_1$ 、 $I_2$ 全領域での特性を見渡しての実験から川端らによりかねて提案されてきた。

## 2.3 実験

### 2.3.1 測定試料及びその作成方法

用いたゴムはポリイソプレンラバー(IR)とスチレン-ブタジエンラバー(SBR)である。IRは伸張結晶化を起し、補強効果を議論するうえでその影響を分離することが極めて難しい。一方SBRは非結晶性ゴムでありそのような心配をしなくてすむ。さらにこのゴムは補強剤を加えないと強度は非

常に弱く、それゆえ補強効果を検討するには好都合である。しかしSBRは粘弾性的特性が強く、応力緩和が大きいために熱力学的平衡状態での測定が困難である。そこでこの2種類のゴムを併用して用いることで互いの欠点を補いつつカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数を探っていくことにした。ゴムはいずれも日本合成ゴム製である。カーボンブラックはHAFN330タイプ(三菱化成)、シリカはニブシルVN3(日本シリカ)をシランカップリング剤で処理して用いた。その方法は補強剤配合時に同時に添加した。炭酸カルシウムは補強性が乏しく添加量に対する効果がわかりにくいので多めに添加した。配合はロールミルで行った。その後金型中でシートプレス加硫した。加硫温度は硫黄加硫についてIRは145℃、30分、SBRは150℃、60分である。過酸化物加硫についてはいずれも150℃、30分である。各々のゴムについてこの条件で加硫したものはほぼ安定した物性を示すことが予備実験によりわかっている。試料の大きさは縦横130mm、厚み0.3mmである。金型より取り出された試料はただちに水中にて冷却した。

### 2.3.2. 完全二軸伸張実験

測定は川端により設計された二軸引張試験機を用いた。この装置は一軸伸張から均等二軸伸張までのあらゆる変形を加えることができる。また任意の速度での変形、応力緩和測定、クリープ測定も可能である。測定は25℃、ひずみ速度0.17/secの等速で行った。試料はMullins効果を避けるために測定前に伸張比 $\lambda_1=\lambda_2=2.2$ までの均等二軸伸張を繰り返し行ない応力-ひ



ひずみ曲線が安定するところを確認した。温度特性は $-10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ で応力緩和法により測定した。

### 2.3.3 一軸拘束二軸伸張実験

一軸拘束二軸変形は一方の軸方向の変形を拘束し、もう一つの軸方向に伸張する方式であり $I_1=I_2$ となり全二軸変形領域の中央部を通る変形様式である。ひずみエネルギー密度関数の関数形を決定するためには二軸伸張試験機により全二軸変形域にわたって測定するべきであるが大変手間がかかり測定誤差も増える。一軸拘束二軸変形は全二軸変形のほぼ中央に位置する代表的変形とみなすことができるので、むしろこの変形に集中して精密な実験を行うためこの変形を専用に測定する装置が川端により開発された。この装置の概略と写真を図2.1に示す。この装置は引張側のチャックが左右両側に動くので変形がとても滑らかである。また試料は $\lambda_1$ が7付近まで伸張可能となったため、試料の破断点近傍までのひずみエネルギー密度関数を得ることができるようになった。

### 2.3.4 均等二軸バルーン測定

二軸強度試験はバルーン法による二軸均等変形下で行った。測定は $25^{\circ}\text{C}$ 、ひずみ速度 $0.5/\text{sec}$ で行った。試料は直径 $50\text{mm}$ の円盤状にプレス加硫したシートから切り出した。試料には伸張比を観察できるように幅 $1\text{mm}$ 間隔のスリットがマークされてある。図2.2にバルーン法の測定装置を示す。測定はサーボモーターにより一定の速度でシリンダー押し下げることでシー

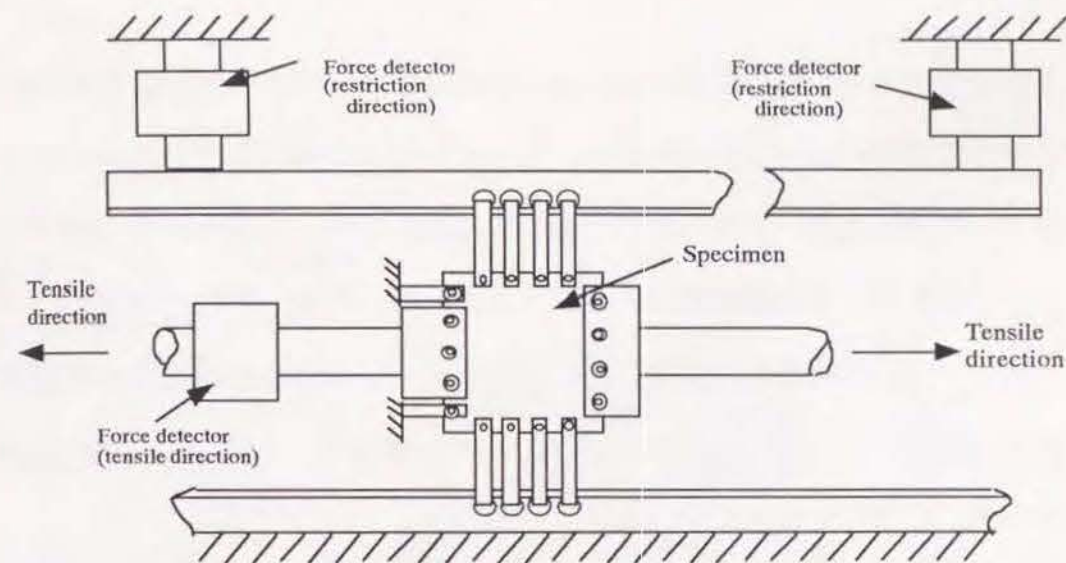


Fig.2.1(a) Strip biaxial tensile tester

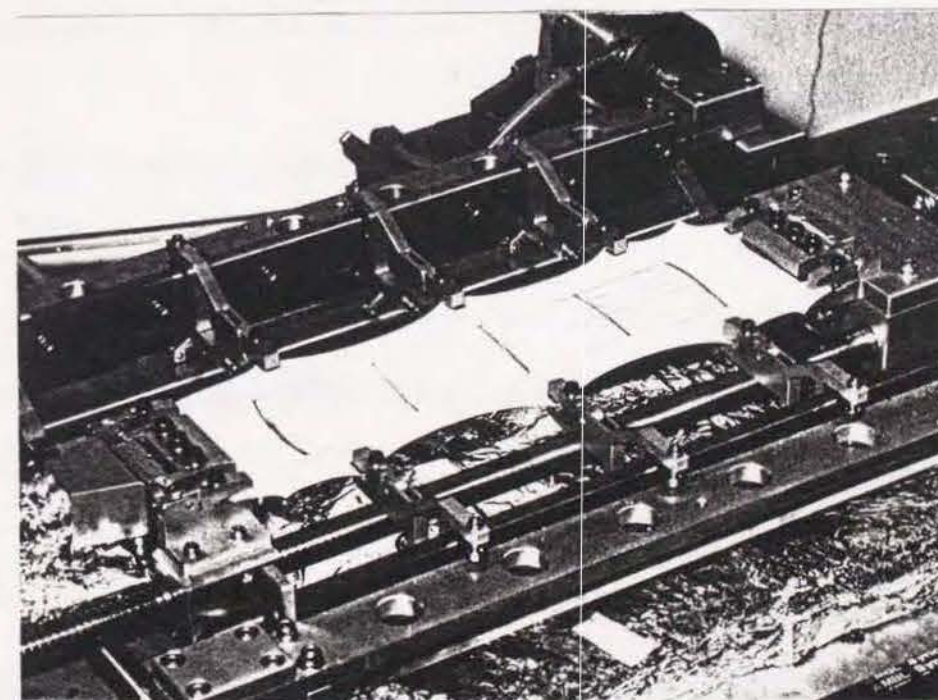


Fig 2.1(b) Photograph of high extension pure shear tester.



ト試料をバルーン状に試料が割れるまで膨らます。バルーンが膨らんでいくその瞬間のバルーン内の内圧は、圧力センサーで検出しデジタルパネルによって表示され、バルーンの大きさを録画しているCCDカメラに同時に取り込まれる。その記録はビデオプリンターにより出力されパーソナルコンピュータで画像処理することによりバルーンの高頂部の曲率半径と伸張比を測定した。そして次式により応力(σ)を算出した。詳しい理論的検討はGreen<sup>7)</sup>によってなされている。

$$\sigma = \frac{\lambda R P}{2t} \quad (2.8)$$

λ:天頂部での伸張比

R:天頂部の曲率半径

P:バルーンの内圧

t: 試料の初期厚み

ビデオレコーダーは1秒間に30コマを撮影することが可能であるので、破壊直前の曲率や伸張比を撮影することができ破断伸張比と強度は非常に精度が高い。

### 2.3.5 一軸伸張測定

一軸測定は精密引張試験機KESG-1で行った。強度測定はリング試料で行った。試料サイズは外径21.4mm、内径18.0mm、厚み0.3mmである。試料はゴムシートより回転2枚歯式リングカッターにて切り出した。上下のチャックは直径8mmの円柱状突起にゴムリングが引っ掛かるようにでき

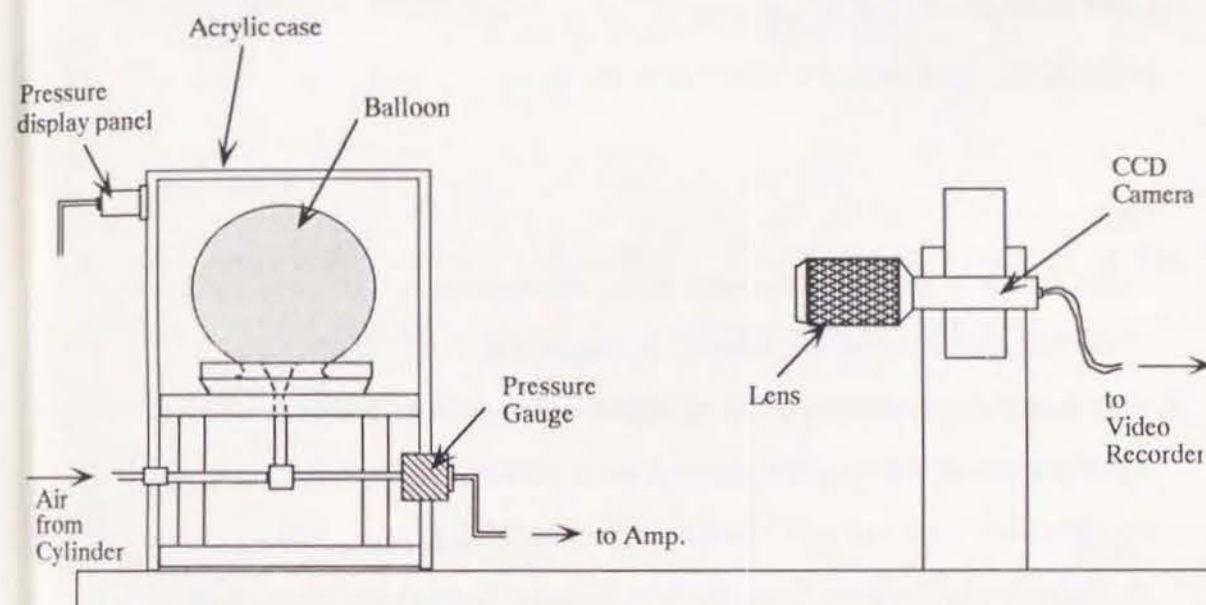


Fig.2.2 Balloon type equal biaxial extension equipment.

ている。チャック部でゴムが滑らかに伸びるようにシリコングリースをゴム試料の表面に薄く塗布した。このグリースによる強度への影響はない。測定は25°C、ひずみ速度0.5/secで行った。

#### 文献

- 1) S.Kawabata, M.Matsuda, K.Tei and H.Kawai, *Macromolecules*, Vol.14, 154 (1981)
- 2) M.Matsuda, S.Kawabata and H.Kawai, *Macromolecules*, Vol.14, 1688 (1981)
- 3) M.Matsuda, S.Kawabata and H.Kawai, *Macromolecules*, Vol.15, 160 (1982)
- 4) S.Kawabata and H.Kawai, "Advances in Polymer Science", Vol.24, 90 (1977)
- 5) S.Kawabata, *J. Macromol. SCI-PHYS.*, B8(3-4), 605 (1973)
- 6) A.E.Green and J.E.Adkins, "Large Elastic Deformation", Oxford Univ. press (1966)
- 7) L.R.G.Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity, Third Edition", Oxford Univ. Press (1975)
- 8) A.E.Green, W.Zerna, "Theoretical Elasticity", Oxford Univ. Press, London (1954)

### 第三章 カーボンブラックによる補強ゴムの ひずみエネルギー密度関数

#### 3.1 緒言

ゴムのひずみエネルギー密度関数について、これまでの研究により純ゴムについては川端、松田ら<sup>1)~4)</sup>により非常に精密かつ詳細な研究がなされ、純ゴムのひずみエネルギー密度関数( $W$ )は次のように表されることが提案された。

$$W = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) \quad (3.1)$$

ここで $C$ は定数、 $T$ は絶対温度である。(3.1)式の第一項は古典ゴム弾性論によって説明される絶対温度に比例するエントロピー弾性項と同一形で、第二項は温度に依存しないエネルギー項である。さらにカーボンブラックで補強した場合のひずみエネルギー密度関数については大山、川端<sup>5),6)</sup>によって純ゴム部分はそのままで補強効果は温度に依存しない $\gamma$ 項が追加された関数形になることが提案された。

$$W = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) + \gamma(I_1) \quad (3.2)$$

本章ではさらに詳細な研究によってこの関数形の確認をすると共に、補強効果としての $\gamma$ 項の関数形をより明確にすることを試みた。

#### 3.2 実験方法

第2章で述べた実験のほかに、この章で新たに熱弾性測定を加えた。



ゴム弾性体中のエントロピー弾性成分とエネルギー弾性成分を分離するために用いられる簡便な手法は圧力および一定の一軸伸張比における熱弾性測定である。測定温度は $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$ で行った。測定は応力緩和法で行った。応力緩和法ではある温度、ある伸張比での測定が終わり次の測定をするまで試料の応力をゼロにして2時間以上の間隔をとった。この時間で試料はほぼ完全に元の寸法に回復している。測定で用いたゴムの配合条件を表3.1に示す。

Table 3.1 Condition and composition of vulcanization

IR#2200/Carbon-black		IR#2200/Silica		SBR#1500/Carbon-black	
IR#2200	100	100		100	
SBR#1500					
ZnO	5	5		5	
St.acid	1	1		1	
MBTS	1	1		1.5	
TMTD	0.1	0.1		-	
S	2	2		1.5	
Carbon-black	0, 10, 30, 50			0, 10, 30, 50	
Silica		0, 10, 30, 50			

\*:Parts per hundred part of rubber by weight

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 二軸伸張実験によるカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の算出

図3.1と3.2はイソプレンゴムの場合について、ひずみ速度 $0.17\text{sec}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ で測定した時の伸張比と応力の関係を、伸張比 $\lambda_2$ を横軸に、応力 $\sigma$ を縦

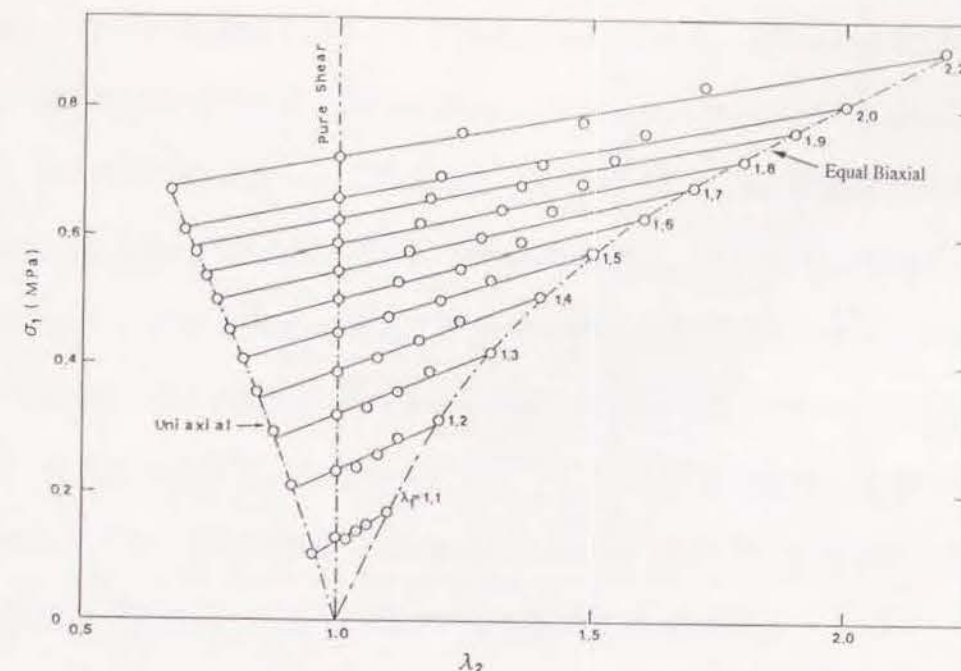


Fig. 3.1(a) Stress  $\sigma_1$  of a pure polyisoprene rubber (IR) as a function of the principle stretch ratios  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

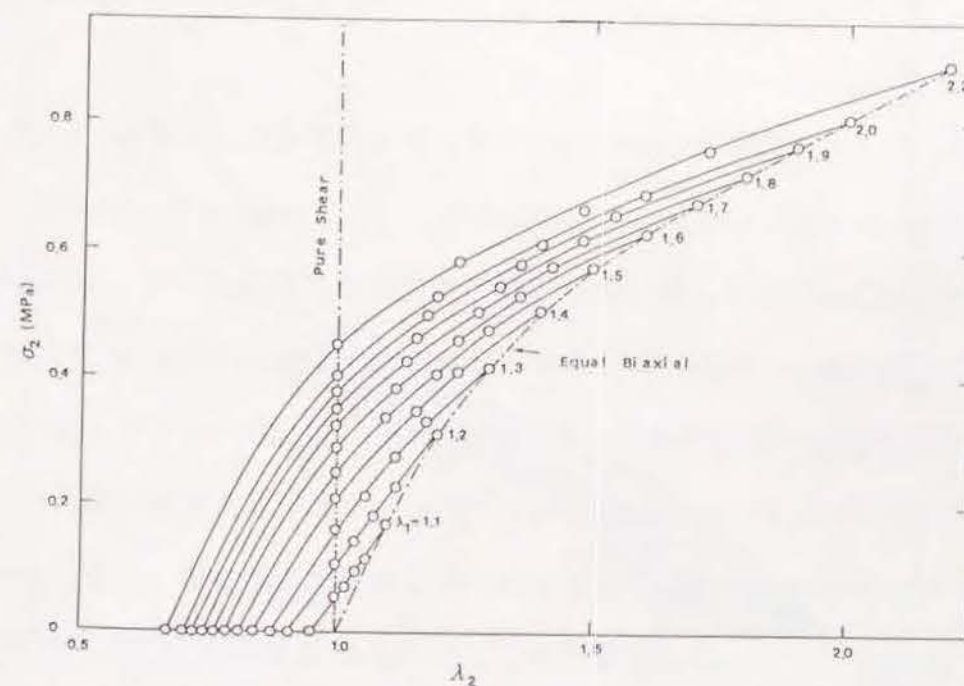


Fig. 3.1(b) Stress  $\sigma_2$  of a pure polyisoprene rubber (IR) as a function of the principle stretch ratios  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .



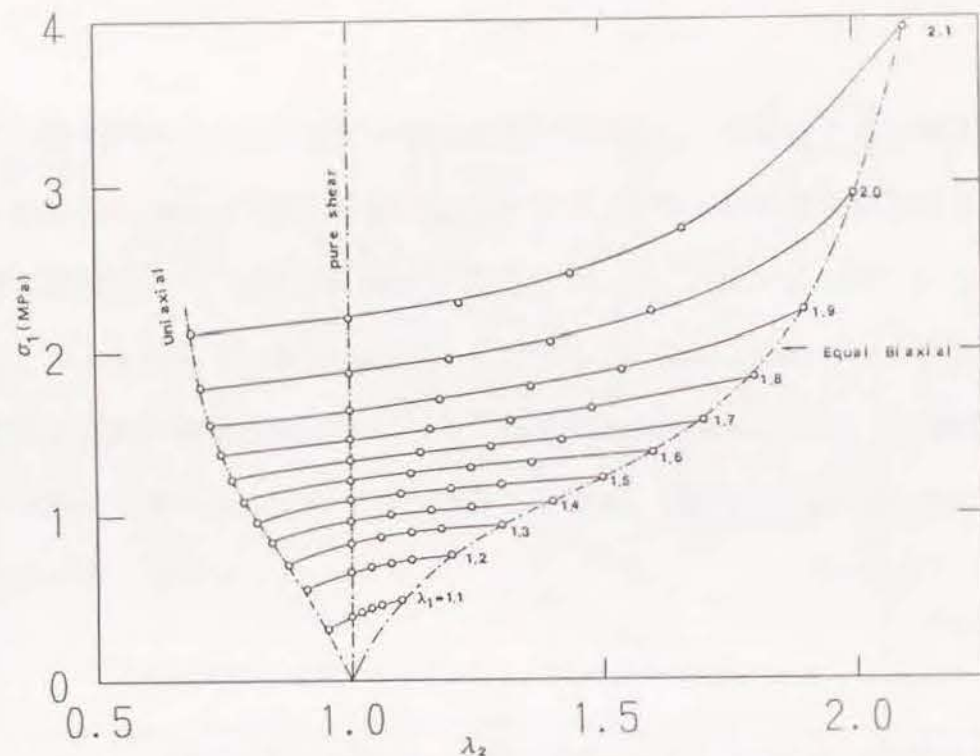


Fig. 3.2(a) Stress  $\sigma_1$  of a carbon-black (50phr) reinforced polyisoprene rubber as a function of the principle stretch ratios  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

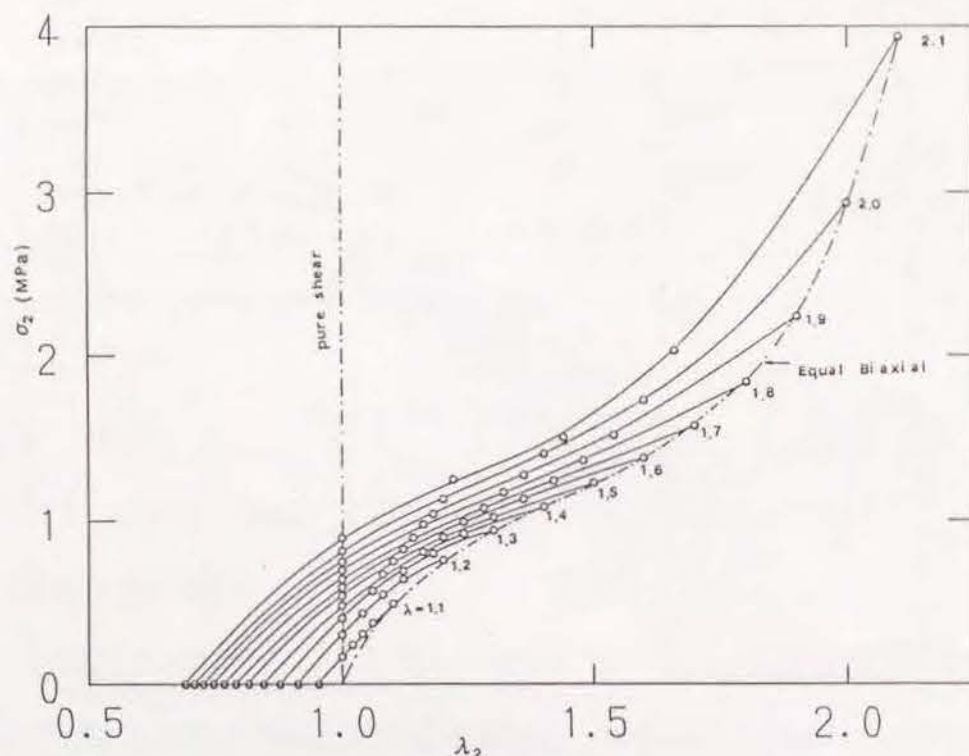


Fig. 3.2(b) Stress  $\sigma_2$  of a carbon-black (50phr) reinforced polyisoprene rubber as a function of the principle stretch ratios  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

軸にとりその関係を等 $\lambda_1$ ラインで表したものである。図3.1(a)は純ゴムの $\sigma_1$ 、図3.1(b)は $\sigma_2$ である。図3.2(a)はカーボンブラックが50phr入ったときの $\sigma_1$ 、図3.2(b)は $\sigma_2$ である。このようにして得られた応力と伸張比の関係を(2.6)、(2.7)式に代入して $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ を求めた。その結果を図3.3、図3.4に示す。これよりカーボンブラックが添加されていない純ゴムの場合には横軸に $I_1$  (図3.3(a)) を選んでも $I_2$  (図3.3(b)) を選んでもグラフの形はほとんど変化しない。しかしカーボンブラックを50phr添加した系では横軸を $I_1$ でプロットした場合 (図3.4(a)) には広がり小さいが横軸を $I_2$ でとった場合 (図3.4(b)) には $\partial W/\partial I_1$ は大きな広がりを見せる。

同様にSBRの場合について図3.5(a)~(d)にはSBRの純ゴム及びカーボンブラックを10、30、50phr添加した時の $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ を横軸に $I_2$ を選んだ場合について示した。

### 3.3.2 補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の温度特性

図3.6(a), (b)にはイソプレンゴムについてカーボンブラック補強における $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ の値を絶対温度に対して示した。それぞれ応力緩和を10分間行い疑似平衡に達したときの値である。 $\partial W/\partial I_1$ については純ゴム及びカーボンブラック10、30、50phr添加のゴムすべてについて温度に対して比例関係が成立する。カーボンブラックを添加していくと $\partial W/\partial I_1$ の変形全体での値は一様に上昇するが温度に対する傾きは純ゴムの場合とほとんど変わらない。 $\partial W/\partial I_2$ は温度に対して無関係である。

図3.6(c)はシリカ補強イソプレンゴムの場合であるが傾向はカーボン

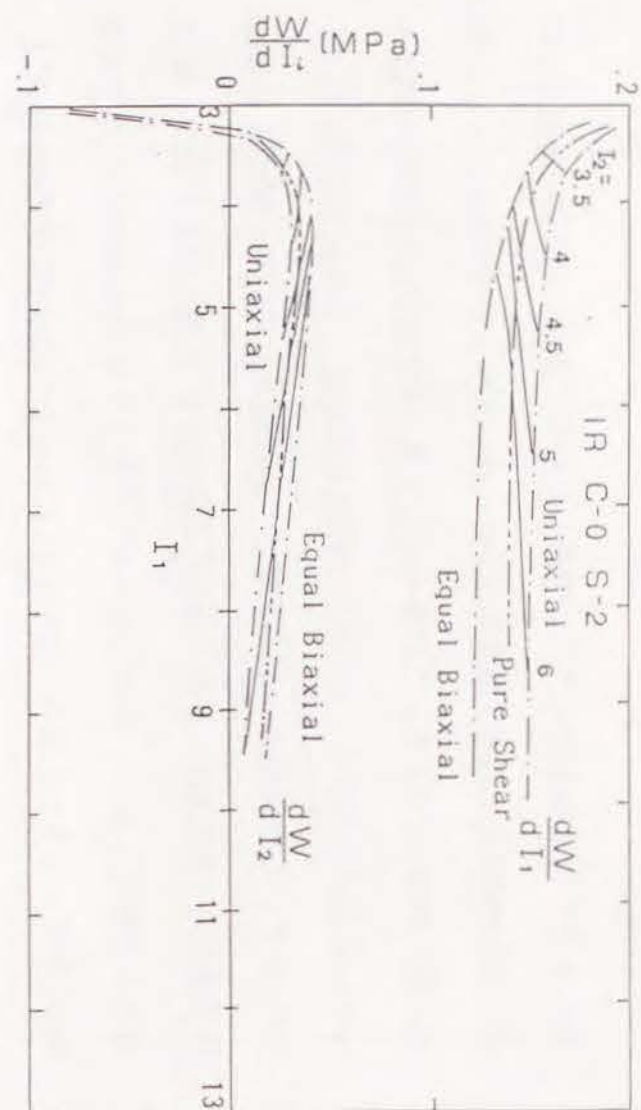


Fig. 3.3(a) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  of a pure polyisoprene rubber against  $I_1$  as a parameter of  $I_2$ .

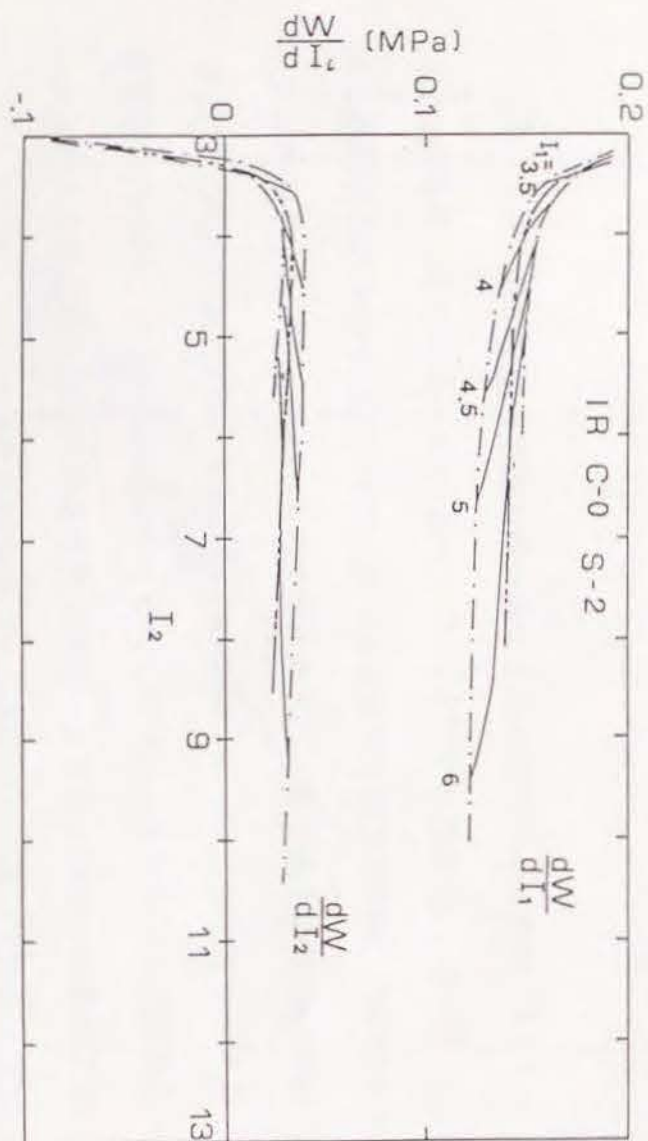


Fig. 3.3(b) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  of a pure polyisoprene rubber against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

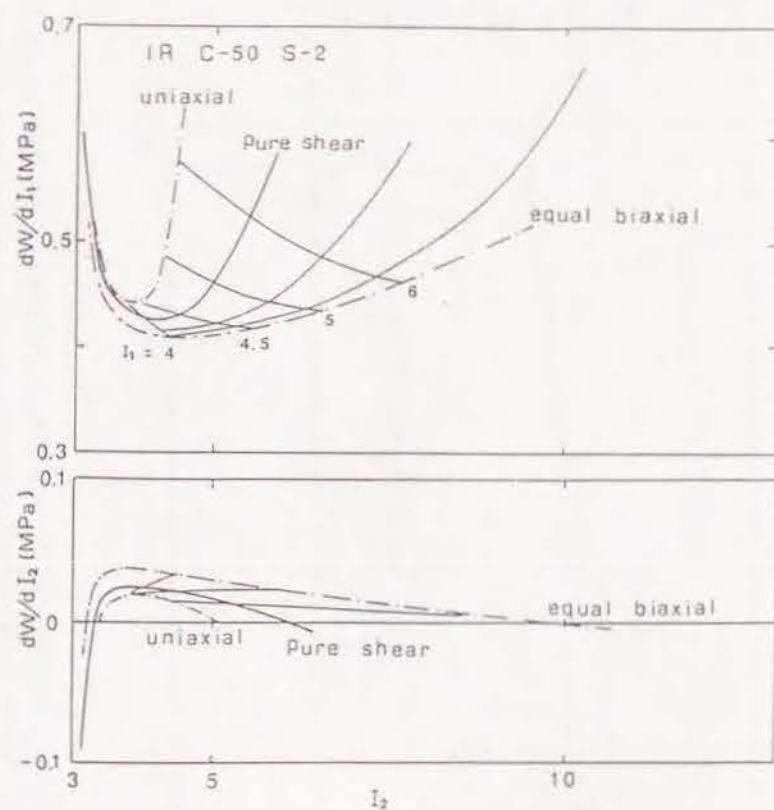


Fig. 3.4(a) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  of a carbon-black (50phr) reinforced polyisoprene rubber against  $I_1$  as a parameter of  $I_2$ .

Fig. 3.4(b) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  of a carbon-black (50phr) reinforced polyisoprene rubber against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

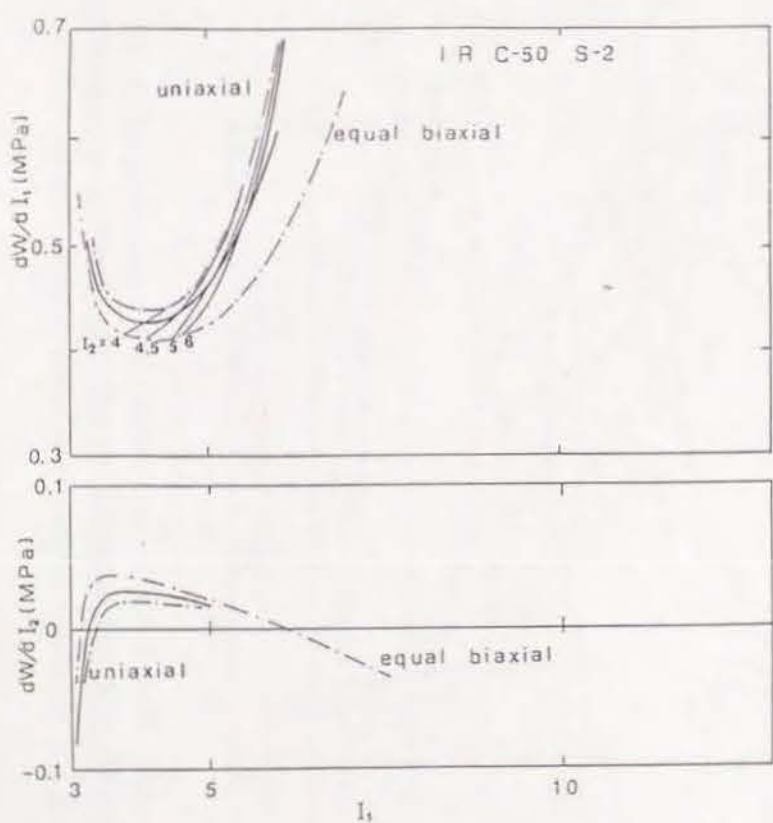


Fig. 3.4(b) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  of a carbon-black (50phr) reinforced polyisoprene rubber against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .



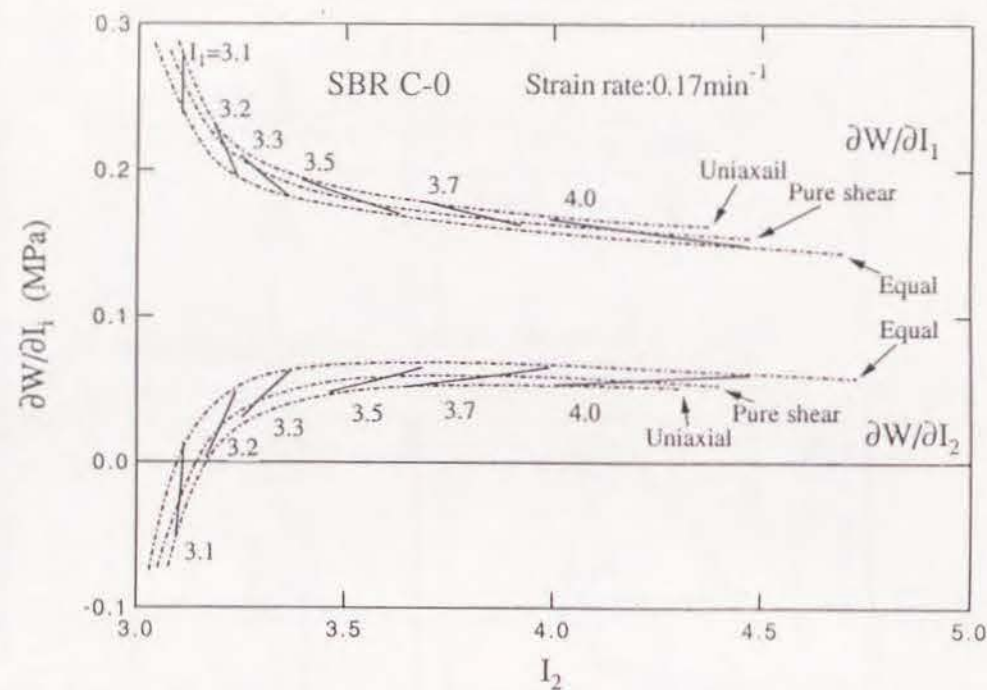


Fig 3.5(a) Plot of  $\partial W / \partial I_1$  and  $\partial W / \partial I_2$  of a pure poly(styrene-butadiene) rubber (SBR) against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

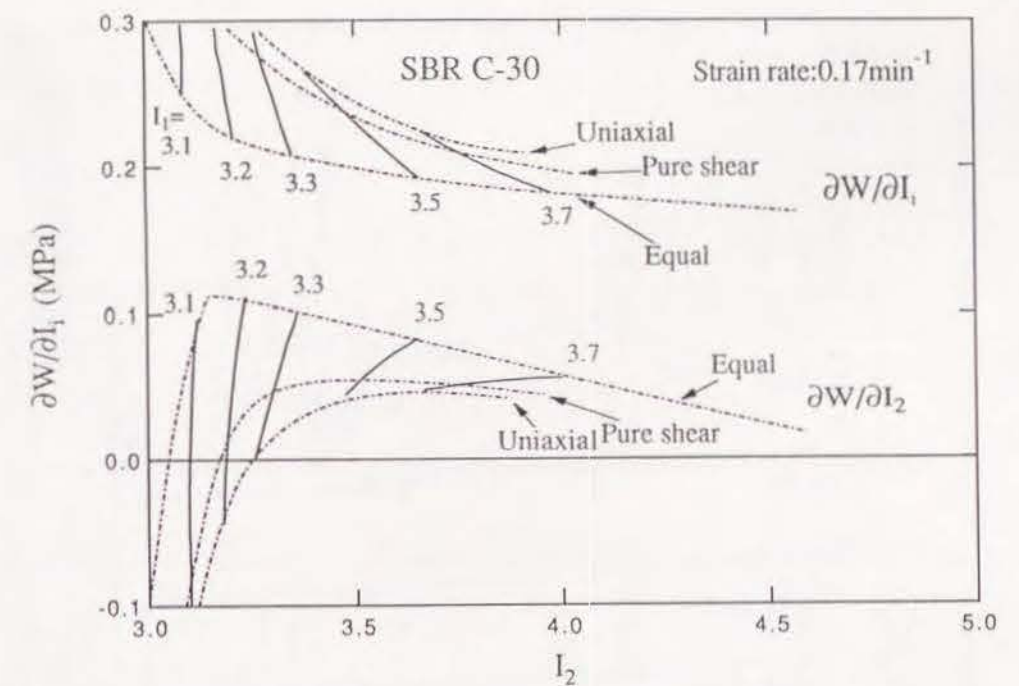


Fig 3.5(c) Plot of  $\partial W / \partial I_1$  and  $\partial W / \partial I_2$  of a carbon-black (30phr) reinforced poly(styrene-butadiene) rubber against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

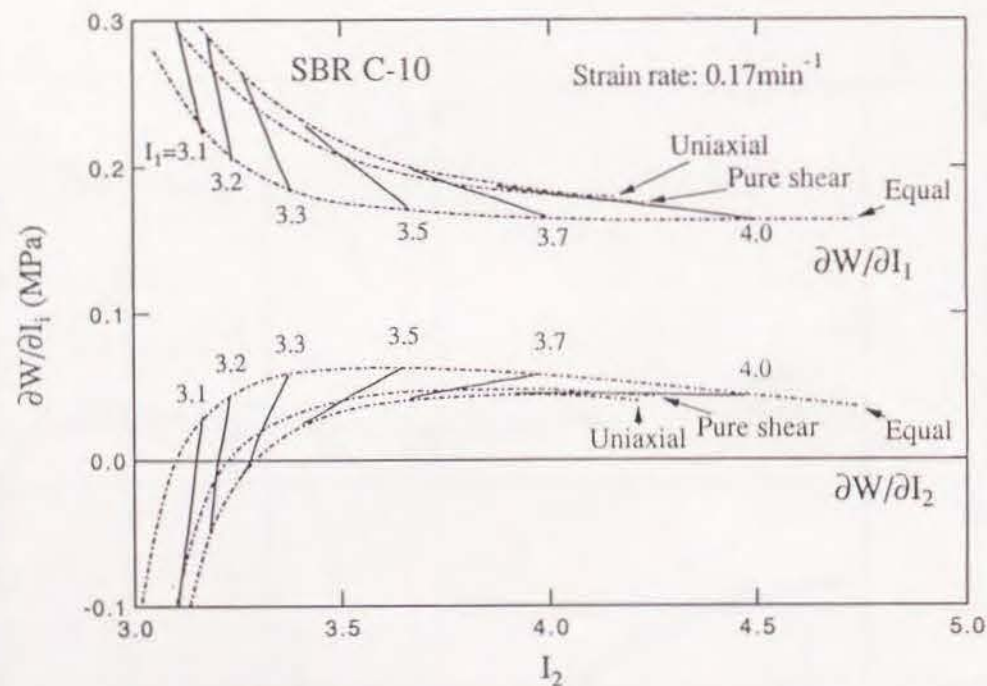


Fig 3.5(b) Plot of  $\partial W / \partial I_1$  and  $\partial W / \partial I_2$  of a carbon-black (10phr) reinforced poly(styrene-butadiene) rubber against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

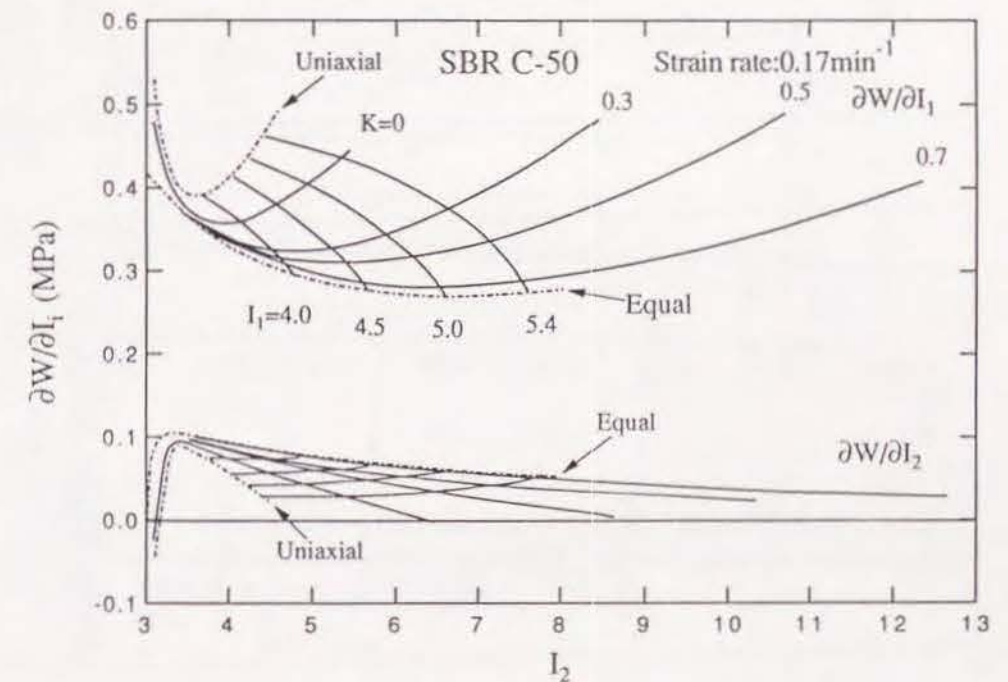


Fig 3.5(d) Plot of  $\partial W / \partial I_1$  and  $\partial W / \partial I_2$  of a carbon-black (50phr) reinforced poly(styrene-butadiene) rubber against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

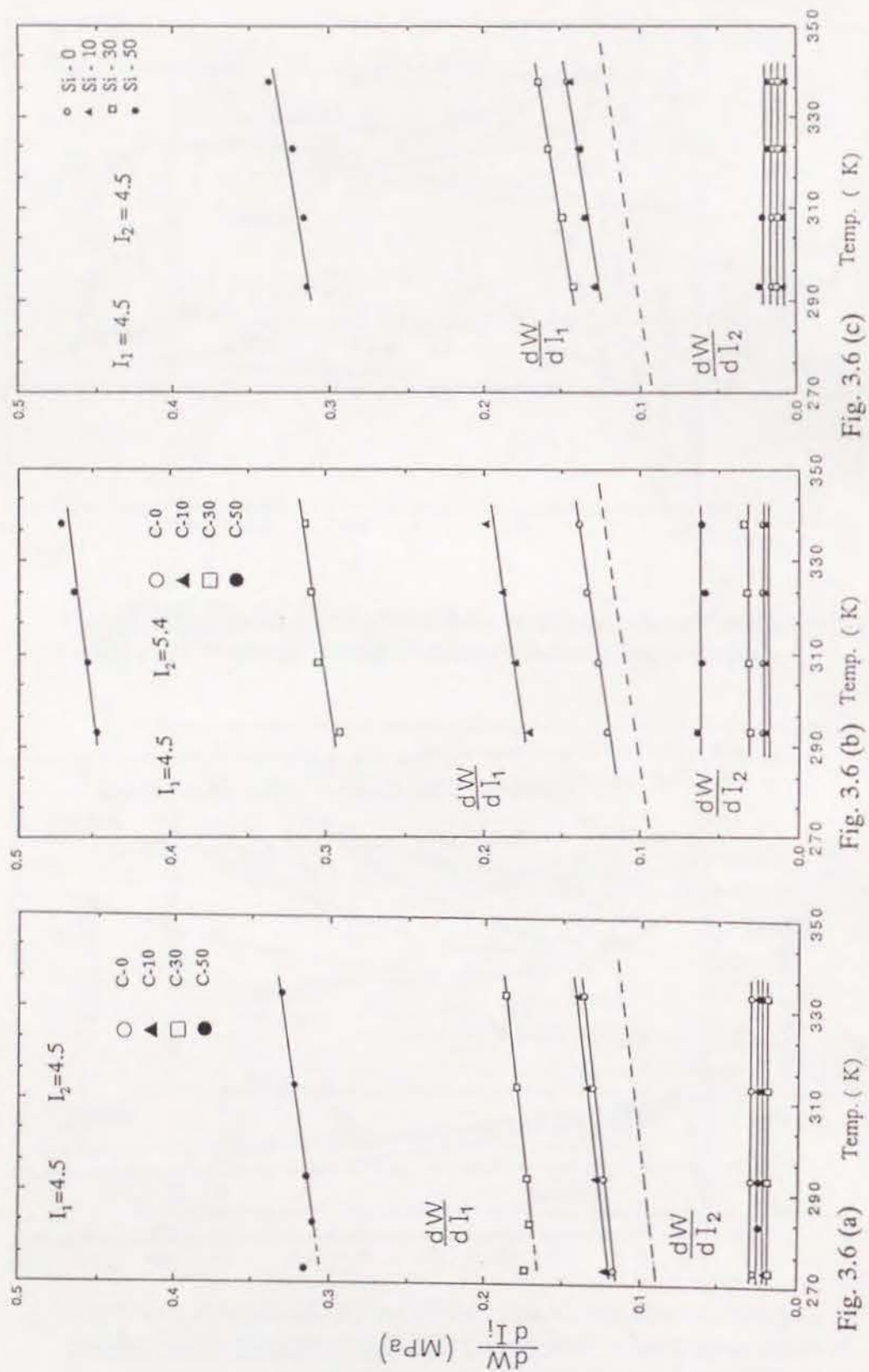


Fig. 3.6 (a) Fig. 3.6 (b) Fig. 3.6 (c)

Temperature dependence of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  for pure polyisoprene rubber, carbon-black and silica reinforced rubbers. These data were measured by stress relaxation method (10min). The broken line is drawn from the point 0°K on the abscissa so as to be parallel to the lines of  $\partial W/\partial I_1$ .

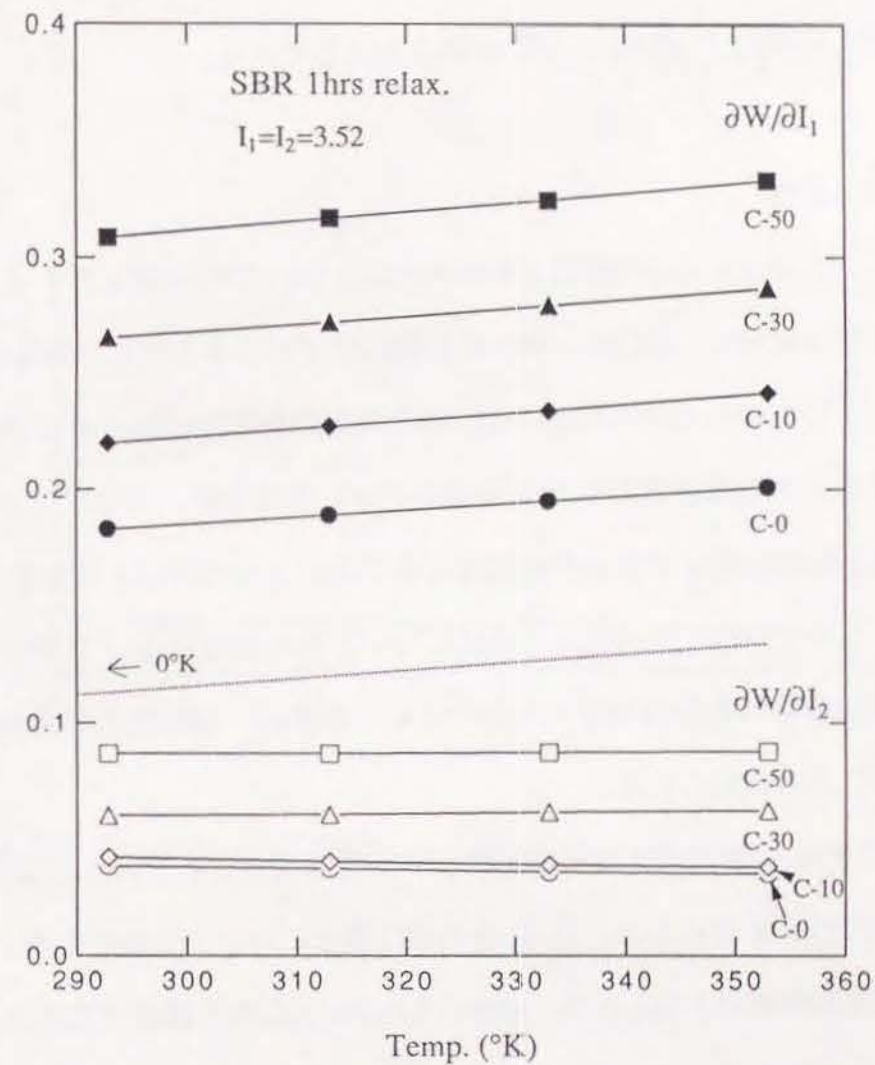


Fig. 3.7 Temperature dependence of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  for pure SBR and carbon-black reinforced SBR. These data were measured by stress relaxation method (60min).



ブラック補強の場合と全く同じである。

図3.7はカーボンブラック補強SBRにおける場合である。SBRを用いた場合には疑似平衡と見なせるのは60分後だった。SBRを用いて補強した場合でも傾向はイソプレングムの場合と同じである。

### 3.4 考察

イソプレングムの結果とSBRのそれについてカーボンブラックの充填体積率を横軸に、 $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ を縦軸にプロットしたのが図3.8である。イソプレングムとSBRではゴム自体の密度がわずかに違うので同じカーボンブラックの添加量でもその充填率が少し異なるが、イソプレングム、SBRともカーボンブラックを添加することによって $\partial W/\partial I_1$ は大きく増大する。しかし $\partial W/\partial I_2$ はほとんど変化しない。また補強によって増大した $\partial W/\partial I_1$ 成分の値は温度特性を持たないという傾向は、補強性のある補強剤の場合に共通に見られる。

これらの事実よりカーボンブラック補強系でのひずみエネルギー密度関数の形をまとめると、1) 補強効果は温度にほとんど依存しないエネルギー弾性的性格が強い、2) 補強効果は主に $I_1$ のみの関数で表され $\partial W/\partial I_1$ に強く現われる。そして $\partial W/\partial I_2$ には補強効果は現われない。これらのことから補強効果は(3.1)式の $\beta$ 項に含まれるが、純ゴムの $\beta$ 関数をそのまま用い、補強項をそれから分離した式(3.2)が適切であると確認された。

厳密に考えるならばカーボンブラックの添加により全体に占めるゴムの体積分率は実際は減少している。さらにカーボンブラック粒子を剛体

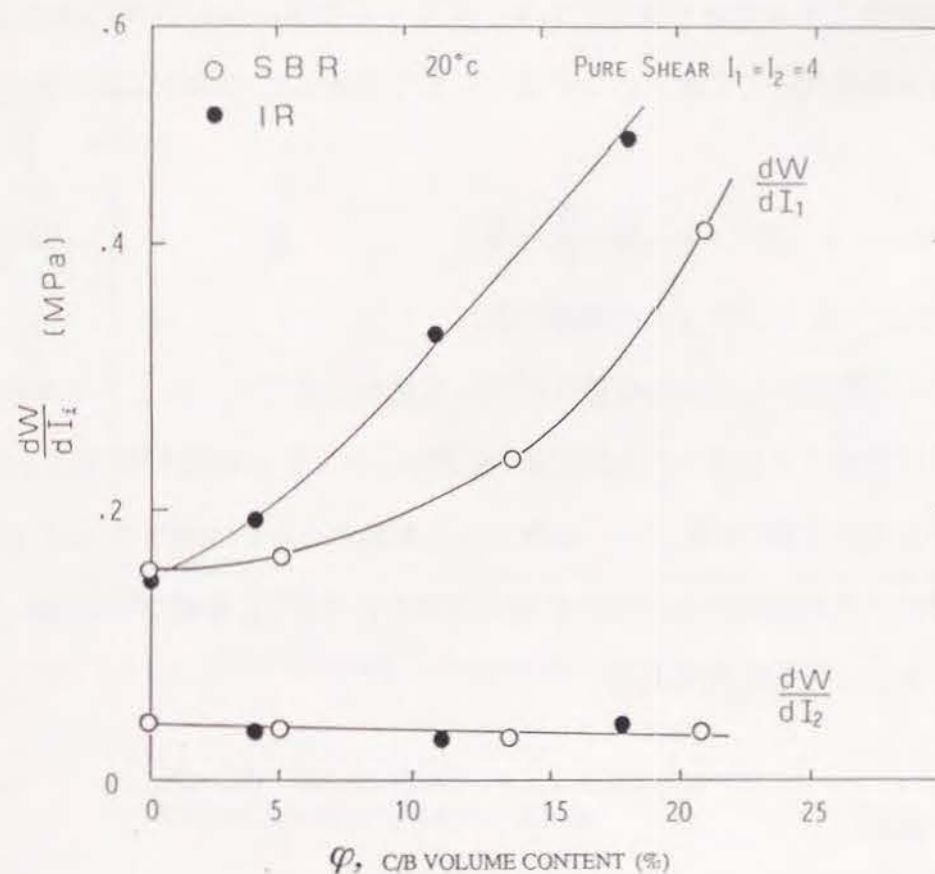


Fig. 3.8 Dependence of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  on carbon-black volume content.



と見なすと、同じ伸張比でも純ゴムに比べると試料内部のゴム部分は純ゴムの場合よりも大きく伸ばされていることになる。真の試料内部のゴム部分の伸張比を $\bar{l}_i$ で表す。このようにして修正したのが(3.3)式である。

$$W = (1 - \phi_1) \{ CT(\bar{l}_1 - 3) + \beta(\bar{l}_1, \bar{l}_2) + \gamma(\bar{l}_1) \} \quad (3.3)$$

$\phi_1$ : カーボンブラックの体積分率

さらに詳細に $\gamma$ 項の温度特性について見るためにカーボンブラックの体積分率に対する温度 $T$ の比例定数 $C$ をプロットしたのが図3.9である。この図より比例定数 $C$ は純ゴム、補強ゴムとも変わらないか僅かに増えている。これは架橋密度のみかけ上の増大効果が $(1 - \phi_1)$ による低下を相殺していることによると考えられる。

### 3.5 結論

次のことが明らかになった。

1) カーボンブラックで補強したゴムのひずみエネルギー密度関数は大山、川端により提案された形の正しいことが証明された。すなわちカーボンブラックで補強することにより純ゴムの性質はそのまま保たれ、補強効果は主に温度に依存しないエネルギー弾性項によって説明できる。またこのエネルギー項は $I_1$ のみの関数形であることもわかった。

2) 補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の形はゴムの種類に関係しないばかりでなく、補強剤の種類にも関係なく、補強性のあるものなら

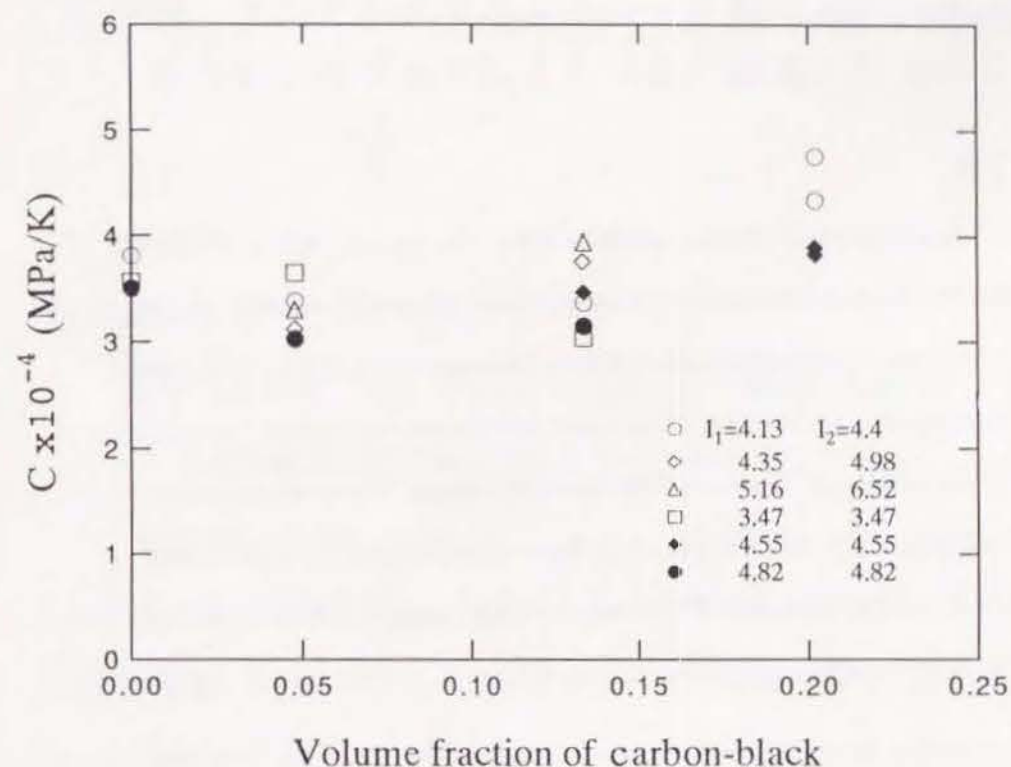


Fig. 3.9 Dependence of a constant  $C$  on volume fraction of carbon-black.

ば共通した関数形であることがわかった。

## 文献

- 1) S.Kawabata and H.Kawai, "Advances in Polymer Science", Vol.24, 90 (1977)
- 2) S.Kawabata, M.Mastuda, K.Tei and H.Kawai, Macromolecules, Vol.14, 154 (1981)
- 3) M.Mastuda, S.Kawabata and H.Kawai, Macromolecules, Vol.14, 1688 (1981)
- 4) M.Mastuda, S.Kawabata and H.Kawai, Macromolecules, Vol.15, 160 (1982)
- 5) S.Kawabata, M.Mastuda, H.Ohyama and S.Tsukada, "Composite Materials",  
K.Kawata & T.Akasaka, Ed., Proc. Japan-U.S. Conference, Tokyo (1981)
- 6) S.Kawabata, Proc. IUPAC 28th Macromolecular Symp., Amherest USA, 484 (1982)

## 第四章 ランダム高次ネットワーク構造モデルを用いた カーボンブラックによるゴムの補強メカニズム

### 4.1 緒言

#### —高次ネットワークモデル—

これまでの研究<sup>1),2)</sup>によりカーボンブラックで補強した場合のひずみエネルギー密度関数は次式で表されることが分かってきている。

$$W = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) + \gamma(I_1). \quad (4.1)$$

ここで  $\gamma$  項が補強に起因した項である。すなわち、カーボンブラックでゴムを補強すると、純ゴムのひずみエネルギー密度関数はそのまま保たれ、補強効果は温度に依存しないエネルギー弾性からなる  $\gamma$  項により発現することがわかる。

川端はこの  $\gamma$  項がエネルギー弾性であり、主に  $I_1$  の関数であることから、カーボンブラックアグリゲート間を結ぶかなり緊張してかつ分子運動が拘束されたゴムの分子鎖束の高次ネットワークが存在すると考えた。そのモデルを図4.1に示す。この章では川端による「ランダムネットワーク構造モデル理論」を用いて、このような高次ネットワーク構造がゴム中に存在すると仮定して計算した  $W$  関数と実際のカーボンブラック補強ゴムの二軸実験で求めた  $W$  関数との結果を比較検討した。

### 4.2 ネットワーク弾性理論

ランダムネットワーク構造モデルは、川端により不織布の力学的特性



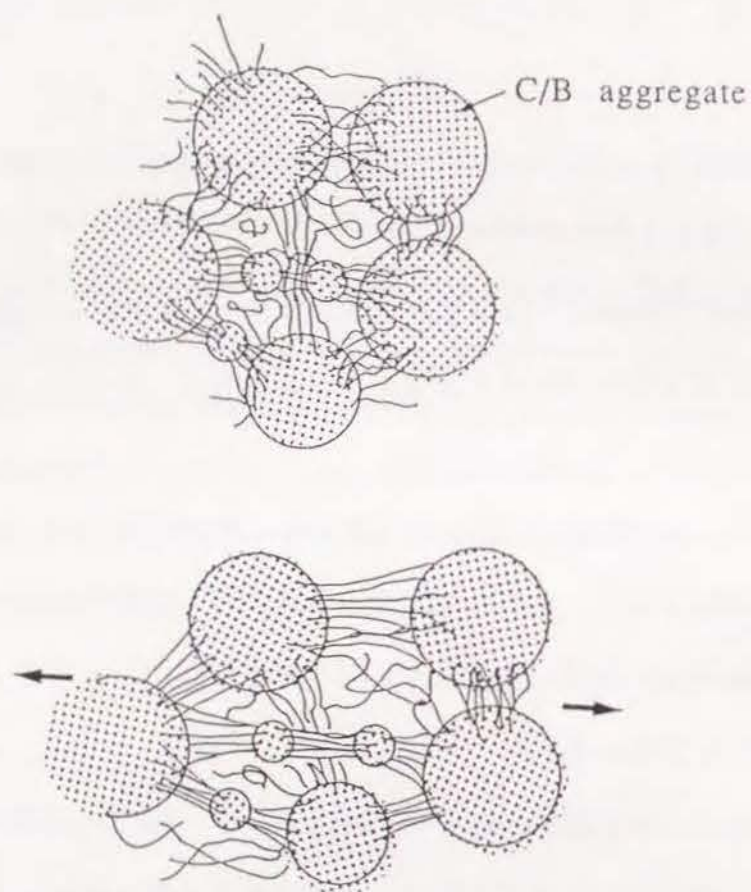


Fig. 4.1 Super network model, where the network consists of carbon-black aggregates as nodes and molecular chain bundles as the elements of the network.

を解析するために用いられたもので、ゴム材料に適用するためのいくつかの改良を行っている。ネットワークの構成単位として1本の線状弾性体を考える。

#### 4.2.1 ネットワークを形成する1本の要素の配向

線状弾性体を要素とする集合体を考える。要素は他の要素と両端で結合した網目構造をとるものとする。結合点はピンジョイントとし、交差角の変化に対して抵抗をもたないものとする。座標軸として構造主軸に添って $X_1$ -直角座標系と $\theta$ 、 $\phi$ 、 $L$ の極座標系をとる(図4.2)。配向の分布についての確率密度関数を $P(\theta, \phi)$ とする。すなわち $d\theta$ 、 $d\phi$ の角内に入る配向をもつ要素の本数の全体に占める比は

$$P(\theta, \phi) d\theta d\phi \quad (0 < \theta, \phi < \pi/2). \quad (4.2)$$

ただし配向は直交異方性として、第一象限で定義する。さらに要素の下端をその要素の位置とし先端と呼ぶ。

$N$ : 先端密度 (個数/ $m^3$ )

$L$ : 要素の未変形時の長さ (m)

$m$ : 要素単位長さ当りの質量 (Linear density, Kg/m)

$\rho$ : 集合体の密度 (単位体積当りの質量) ( $Kg/m^3$ )

すると

$$\rho = m L N. \quad (4.3)$$

もし $L$ が分布しているときはその平均値を $\bar{L}$ として

$$\rho = m \bar{L} N. \quad (4.4)$$

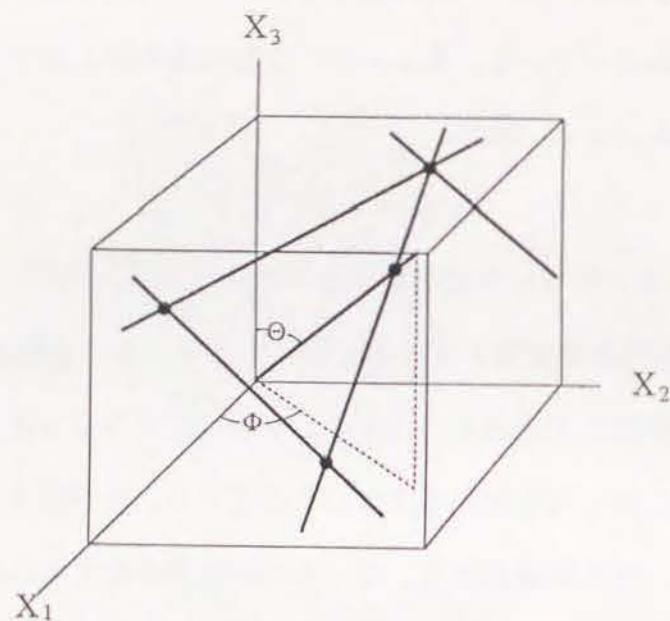


Fig. 4.2 Network structure model and its coordinate system.

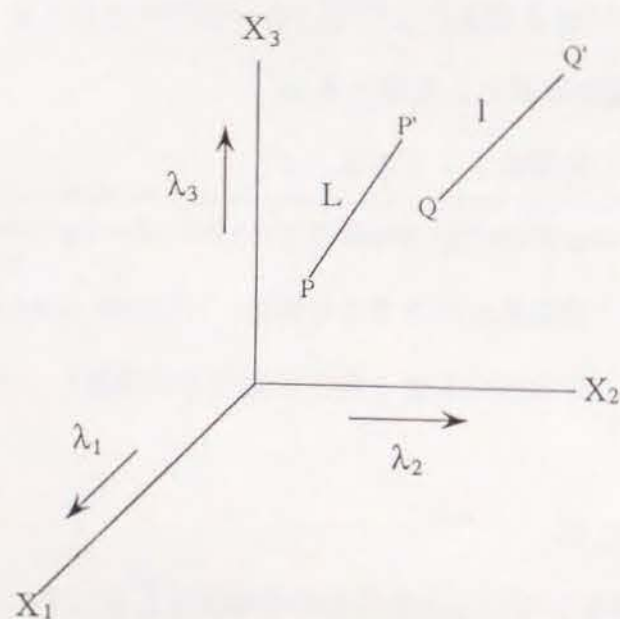


Fig. 4.3 Deformation transforms the line PP' to the line QQ'.

集合体の密度より  $\overline{L}N$  を決定できる。

$$\rho / m = \overline{L}N. \quad (4.5)$$

$\overline{L}N$  は集合体の単位体積に含まれる要素の全長に当たる。

次にこの配向が等方性ランダム配向を取る場合、

$$\frac{P(\Theta, \Phi)}{\sin \Theta} = C \text{ (constant)}. \quad (4.6)$$

一方

$$\int_0^{\pi} d\Phi \int_0^{\pi} P(\Theta, \Phi) d\Theta = 1 \quad (4.7)$$

として

$$C = 2/\pi, \quad (4.8)$$

となり

$$P(\Theta, \Phi) = \frac{\pi}{2} \sin \Theta, \quad (4.9)$$

となる。

#### 4.2.2 要素の方向と各軸のなす角 $A_i$

一つの要素  $(\Theta, \Phi)$  が  $X_1$  軸となす角を  $A_1$ 、同様に  $X_2$ 、 $X_3$  軸となす角をそれぞれ  $A_2$ 、 $A_3$ 、とすると

$$\cos A_1 = \sin \Theta \cos \Phi, \quad (4.10)$$

$$\cos A_2 = \sin \Theta \sin \Phi, \quad (4.11)$$

$$\cos A_3 = \cos \Theta \quad (A_3 = \Theta). \quad (4.12)$$



### 4.2.3 主軸方向への伸張による応力-ひずみ関係

構造主軸 $X$ に沿って伸張比 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ を与え、かつ各結合点はAffine変形に伴う移動をすると仮定する。変形前の $PP'$ 要素が変形後 $QQ'$ に変位すると(図4.3)、変形後の要素の長さは $QQ'$ の座標をそれぞれ $(x_1, x_2, x_3), (x'_1, x'_2, x'_3)$ とすると、

伸張比 $\lambda$ は

$$\lambda = \frac{\ell}{L} = \frac{1}{L} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 (x_i' - x_i)^2} \quad (4.13)$$

$\ell$  : 変形後の要素長さ

$L$  : 変形前の要素長さ

一方変形前の要素 $PP'$ について $PP'$ の座標を $(X_1, X_2, X_3), (X'_1, X'_2, X'_3)$ として、

$$X'_1 - X_1 = L \sin \Theta \cos \Phi \quad (= L \cos A_1) \quad (4.14)$$

$$X'_2 - X_2 = L \sin \Theta \sin \Phi \quad (= L \cos A_2) \quad (4.15)$$

$$X'_3 - X_3 = L \cos \Theta \quad (= L \cos A_3) \quad (4.16)$$

ゆえに $\lambda$ は

$$\lambda = \sqrt{(\lambda_1 \sin \Theta \cos \Phi)^2 + (\lambda_2 \sin \Theta \sin \Phi)^2 + (\lambda_3 \cos \Theta)^2} \quad (4.17)$$

となる。

要素の張力 $t$ の成分 $t_1, t_2, t_3$ は次のようになる。ただし、 $E$ は要素の弾性係数、 $S$ は断面積である。

$$t_1 = ES(\lambda - 1) \frac{\sin \Theta \cos \Phi}{\lambda} \lambda_1 \quad (4.18)$$

$$t_2 = ES(\lambda - 1) \frac{\sin \Theta \sin \Phi}{\lambda} \lambda_2 \quad (4.19)$$

$$t_3 = ES(\lambda - 1) \frac{\cos \Theta}{\lambda} \lambda_3 \quad (4.20)$$

### 4.2.4 エネルギー法によるひずみエネルギー密度関数の計算

1本の要素の伸張によるひずみエネルギーを

$$\omega = \omega(\lambda) \quad (4.21)$$

で表す。たとえば $f = k\lambda$ の時は

$$\omega = (1/2)k\lambda^2 \quad (4.22)$$

集合体のひずみエネルギー密度 $W$ は

$$W = \sum_{i=1}^N N \bar{L} \omega_i(\lambda) \quad (4.23)$$

一方 $\Theta, \Phi$ の方向の要素の数は

$$N P(\Theta, \Phi) d\Theta d\Phi \quad (4.24)$$

$L$ と方向とに相関関係がない場合は

$$W = N \bar{L} \int_0^{\pi/2} d\Phi \int_0^{\pi/2} P(\Theta, \Phi) \omega(\lambda) d\Theta \quad (4.25)$$

ランダムで等方性の場合は $P(\Theta, \Phi) = (2/\pi) \sin \Theta$ より

$$W = \frac{2N\bar{L}}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\Phi \int_0^{\pi/2} \sin \Theta \omega(\lambda) d\Theta \quad (4.26)$$

となる。

### 4.3 いくつかの計算例

#### (1) ゴム弾性の場合

1本の分子鎖の力-伸張挙動は $f=k\lambda$ で表される。古典ゴム弾性理論の場合に適用すると、この時ひずみエネルギーは(4.22)式になる。従って

$$\begin{aligned} W &= \frac{2N\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} k \lambda^2 \sin \Theta d\Theta \\ &= \frac{kN\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\lambda_1^2 \sin^3 \Theta \cos^2 \Phi + \lambda_2 \sin^3 \Theta \sin^2 \Phi + \lambda_3 \cos^2 \Theta \sin \Theta) d\Theta \\ &= \frac{kN\bar{L}}{\pi} \frac{\pi}{6} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ &= \frac{kN\bar{L}}{6} I_1 \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\text{ただし、} I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (4.28)$$

このようにあらわされる。この式は古典ゴム弾性論の結論式である。ただし $\lambda_1=\lambda_2=\lambda_3=1$ の時のひずみエネルギーを引き算する必要がある。すなわち

$$W = \frac{kN\bar{L}}{6} (I_1 - 3) \quad (4.29)$$

応力は次のようにして表される。

$$\sigma_1 = \frac{\partial W}{\partial \lambda_1}, \sigma_2 = \frac{\partial W}{\partial \lambda_2}, \sigma_3 = \frac{\partial W}{\partial \lambda_3} \quad (4.30)$$

#### (2) フック則に従う場合

要素の張力-ひずみ挙動がフックの法則に従うと仮定した場合につい

て計算を行った。張力-ひずみ挙動を

$$f = k\varepsilon = k(\lambda - 1) \quad (4.31)$$

で表すとひずみエネルギーは

$$\omega(\lambda) = (1/2)k(\lambda - 1)^2 \quad (4.32)$$

となるので、この関係を(4.26)式に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} W &= \frac{kN\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\lambda - 1)^2 \sin \Theta d\Theta \\ &= \frac{kN\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sqrt{(\lambda_1 \sin \Theta \cos \Phi)^2 + (\lambda_2 \sin \Theta \sin \Phi)^2 + (\lambda_3 \cos \Theta)^2} - 1)^2 \sin \Theta d\Theta \end{aligned} \quad (4.33)$$

また応力はこのひずみエネルギー密度関数を(4.30)式のようにそれぞれ $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ で偏微分すると次のように求まる。

$$\sigma_1 = \frac{2kN\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - \frac{1}{\lambda}) \sin^3 \Theta \cos^2 \Phi \lambda_1 d\Theta \quad (4.34)$$

$$\sigma_2 = \frac{2kN\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - \frac{1}{\lambda}) \sin^3 \Theta \sin^2 \Phi \lambda_2 d\Theta \quad (4.35)$$

$$\sigma_3 = \frac{2kN\bar{L}}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - \frac{1}{\lambda}) \cos^3 \Theta \sin \Theta \lambda_3 d\Theta \quad (4.36)$$

従ってこの(4.34)～(4.36)式を数値積分することにより各応力が計算できる。

二軸伸張下での測定では $\sigma_3$ は0にならなければならない。そこで(4.36)式について $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ を与えたときに $\sigma_3$ が0になるような $\lambda_3$ を見つける。そしてその $\lambda_3$ とその時の $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ を(4.34)、(4.35)式に代入して $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ を求める。このようにして求められた $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ を次式に代入し $\partial W / \partial I_1$ 、 $\partial W / \partial I_2$ を求める。



$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = \frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left( \frac{\lambda_1^3 \sigma_1}{(\lambda_1^2 - \lambda_3^2)} - \frac{\lambda_2^3 \sigma_2}{(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)} \right). \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{1}{2(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)} \left( \frac{\lambda_1 \sigma_1}{(\lambda_1^2 - \lambda_3^2)} - \frac{\lambda_2 \sigma_2}{(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)} \right). \quad (4.38)$$

このようなフック弾性体からなるネットワークモデルでは、体積はゴムのように非圧縮性ではなく図4.4に示すように変化する。しかしこのような構造が補強ゴム中に存在していてもゴム自身は体積を一定に保つ性質のゆえに、この性質が優越し全体としては伸張による体積変化がほとんど起こらない観測結果がある。このことはカーボンプラックを添加してもポアソン比は0.49以上の値を示すことから裏付けられる。それゆえにここではあえてこのネットワーク構造体が非圧縮性挙動をとると仮定して先の(4.37)、(4.38)式中の $\lambda_3$ を $\lambda_3 = (\lambda_1 \lambda_2)^{-1}$ と置き換えて $\partial W / \partial I_1$ 、 $\partial W / \partial I_2$ を計算した。その結果を図4.5に示す。実測のカーボンプラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数との最大の違いは、ネットワーク構造体では $\partial W / \partial I_2$ が常に負になることである。

#### 4.4 結果

##### 4.4.1 ウレタンフォームのW関数

ウレタンフォームは図4.6に示すように3次元構造のネットワークを形成していると共に、ネットの成分がウレタンであるために数百パーセントまで変形が可能である。この材料は我々のモデル構造非常によく似

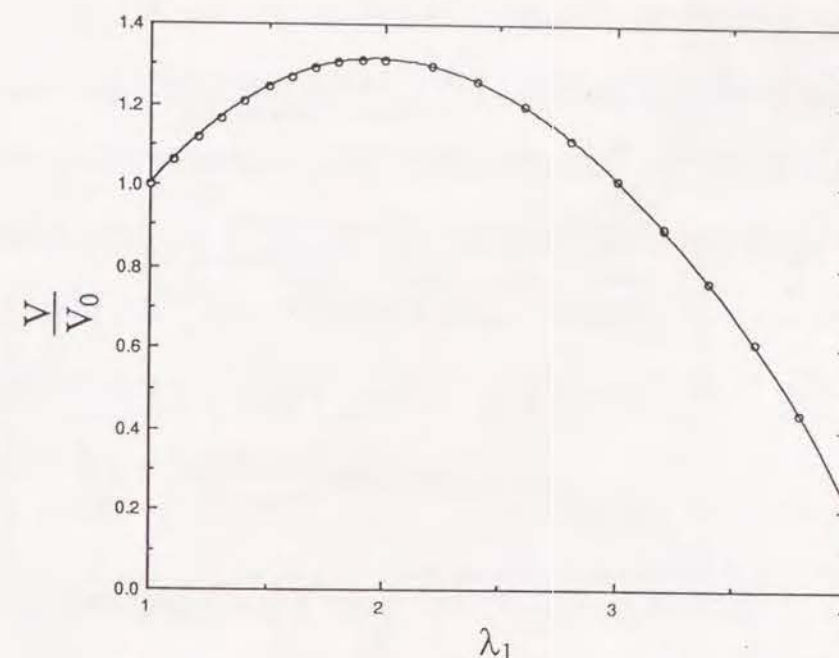


Fig. 4.4 Volume change of network structure under pure shear deformation.

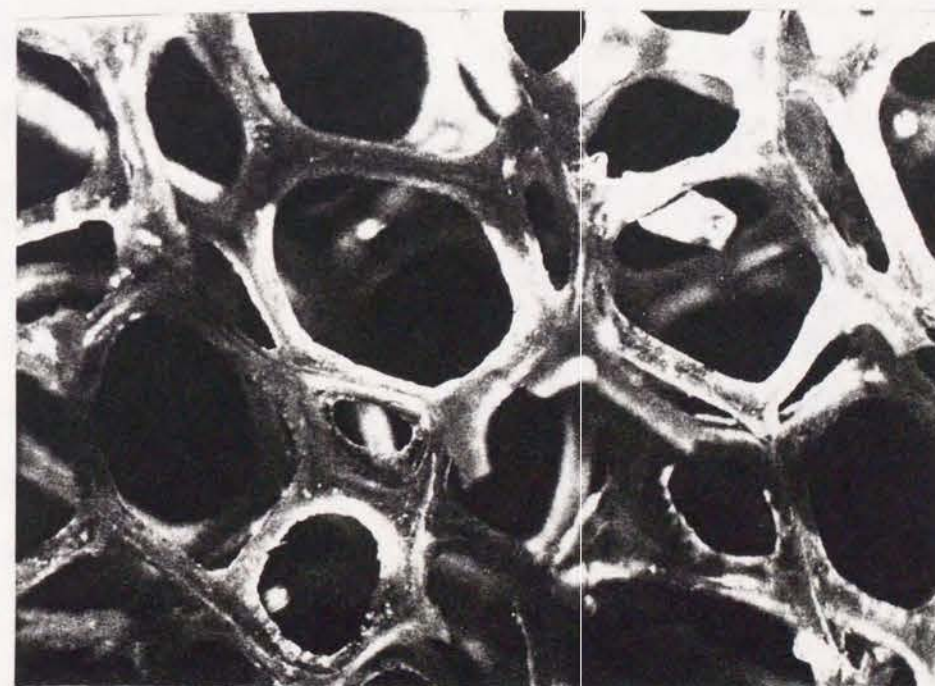


Fig. 4.6 Photograph of polyurethane foam.

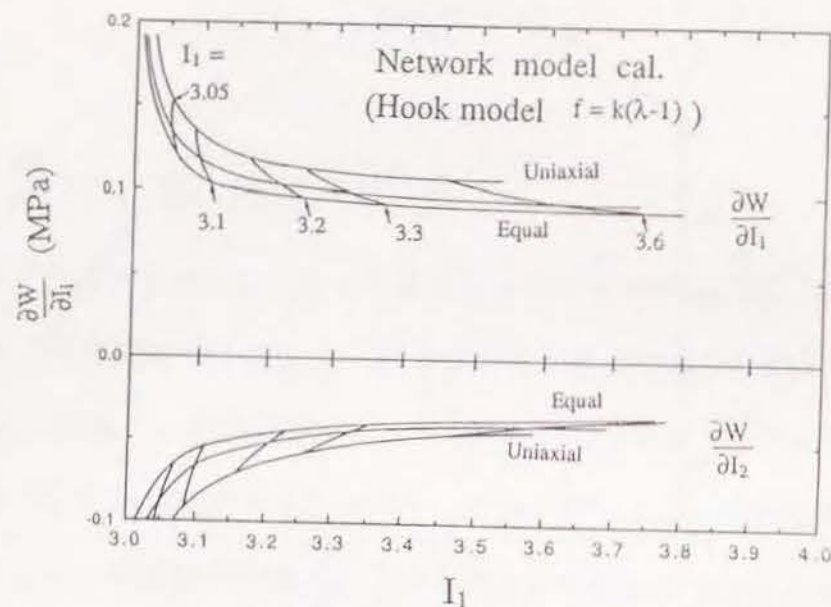


Fig. 4.5 Calculation of  $\partial W/\partial I_i$  using the model of the network consisting of Hookean elements.

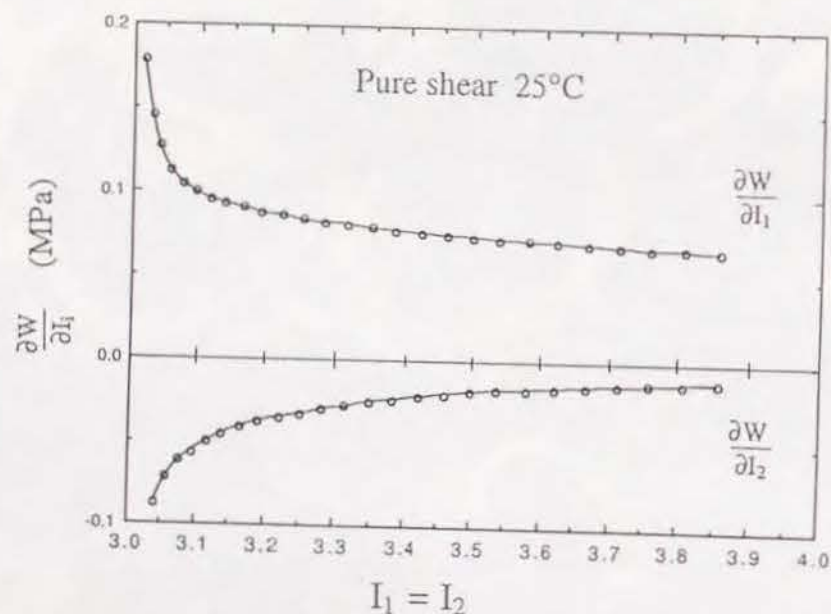


Fig. 4.7 Measured value of  $\partial W/\partial I_i$  using the polyurethane foam.

ておりランダム構造ネットワークモデルの検証には好都合である。ウレタンフォームを一軸拘束二軸伸張して得られた $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ の結果を図4.7に示す。ウレタンフォームの計算は(1)要素はフック則に従う、(2)非圧縮性を仮定、(3)パラメーター $N$ と $\bar{L}$ は実測の応力値とオーダーが同じになるように調節する、として計算を行った。この結果、ウレタンフォームの実測の結果とランダム構造ネットワークモデルとは $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ の形において非常によい一致を示した。

#### 4.4.2 非線形要素からなる高次ネットワークのモデル計算

ネットワークを構成する分子鎖束が(6.31)式に示すような線形挙動をとるのではなく、伸張により分子鎖束の伸び切りが現われるような非線形挙動をとる場合について考える。これまでゴムの立ち上がり挙動を記述する関数として逆ランジェバン関数が広く用いられている。しかしこの関数は分子鎖が完全な伸び切りに至るまでその応力は温度に比例するエントロピー弾性を仮定している。ここで議論しているカーボンブラックの補強効果をもたらすかなり緊張した分子鎖束は温度依存性の乏しいエネルギー弾性よりなっているという実験事実から、この関数を用いるのは適切ではない。そこで我々は1本の分子鎖束の引っ張り特性を次式で与えた。

$$f = k(\lambda - 1) + \ell(\lambda - 1)^5. \quad (4.39)$$

$k$ と $\ell$ は定数である。この式を(4.31)式のかわりに用いる。この式より計算した張力-ひずみ関係を図4.8に示す。この関数を用いて同様に $\partial W/\partial I_1$ 、



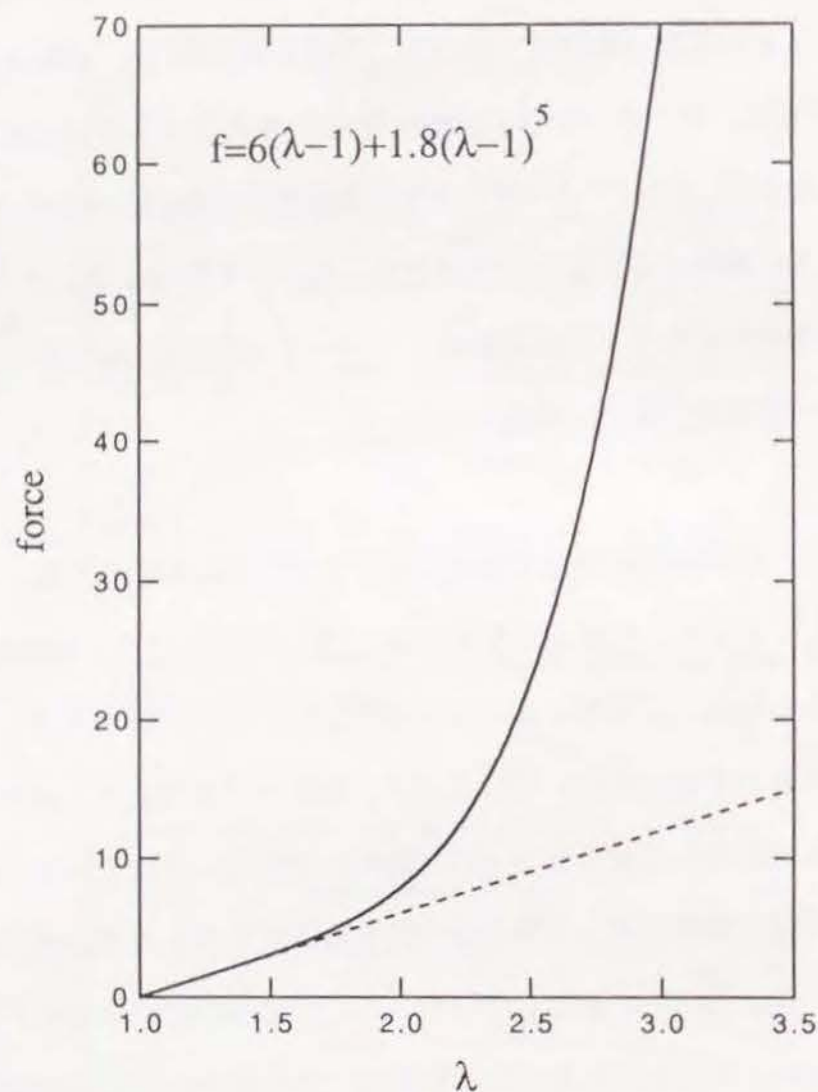


Fig. 4.8

Form of force-extension relation for a single element.  
--- First term approximation

$\partial W / \partial I_2$ を計算した。計算結果を図4.9に示す。図4.9(a)は横軸を $I_1$ でプロットしたものであり、図4.9(b)は $I_2$ でプロットしたものである。この結果より分子鎖束の伸び切り効果が現われるネットワーク構造は主に $I_1$ の関数であることがわかる。

#### 4.5 考察

この高次ネットワーク構造は純ゴムの中に埋没していると考えられる。すると高次ネットワーク構造体のひずみエネルギー密度関数は

$$W = (1 - \varphi)W_{\text{pure rubber}} + \varphi W_{\text{network}}, \quad (4.40)$$

と表される。 $\varphi$ は高次ネットワークの体積割合である。実際の割合は定量化するのが困難であるがカーボンブラックが50phr添加された場合について実測値と一致するようにパラメーターを選んだところ約0.2であった。これは50phr添加時の体積分率とほぼ同じである。このようにして計算した $\partial W / \partial I_1$ 、 $\partial W / \partial I_2$  (図4.10(b)) とカーボンブラックが50phr入ったSBRの実測の結果 (図6.10(a)) を比較するとモデルはうまく実測の結果を説明できることがわかる。このようなネットワーク構造はカーボンブラック粒子表面やアグリゲートの隙間にゴム分子鎖が物理的吸着等により捕えられることにより生じるものと思われる。従ってこのような構造をゴムマトリックス中に作ることができるならばカーボンブラック以外の充填剤でも高い補強効果が得られると考えられる。

#### 4.6 結論

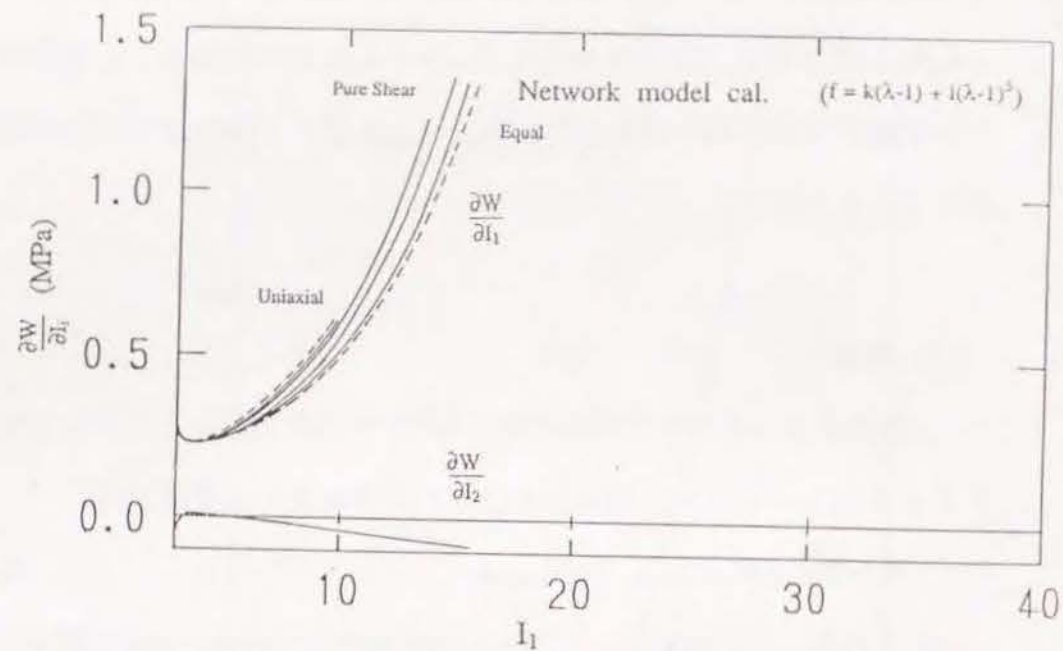


Fig. 4.9(a) Calculation of  $\partial W/\partial I_i$  using the network model ( $f=k(\lambda-1)+l(\lambda-1)^5$ ).  $\partial W/\partial I_i$  are plotted against  $I_1$  as a parameter of  $I_2$ .

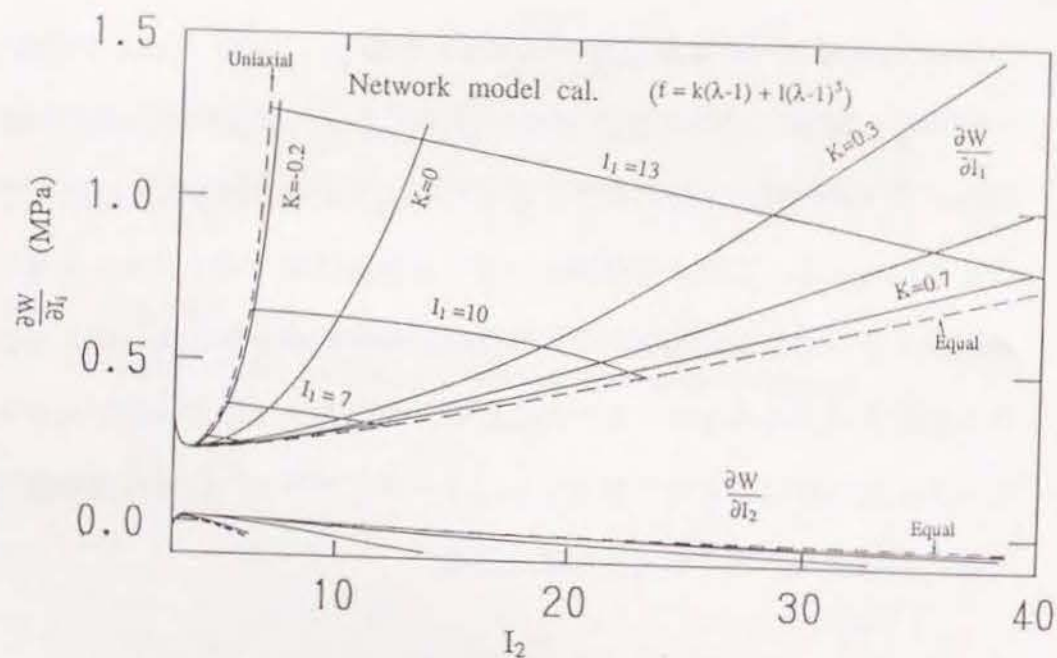


Fig. 4.9(b) Calculation of  $\partial W/\partial I_i$  using the network model ( $f=k(\lambda-1)+l(\lambda-1)^5$ ).  $\partial W/\partial I_i$  are plotted against  $I_2$  as a parameter of  $I_1$ .

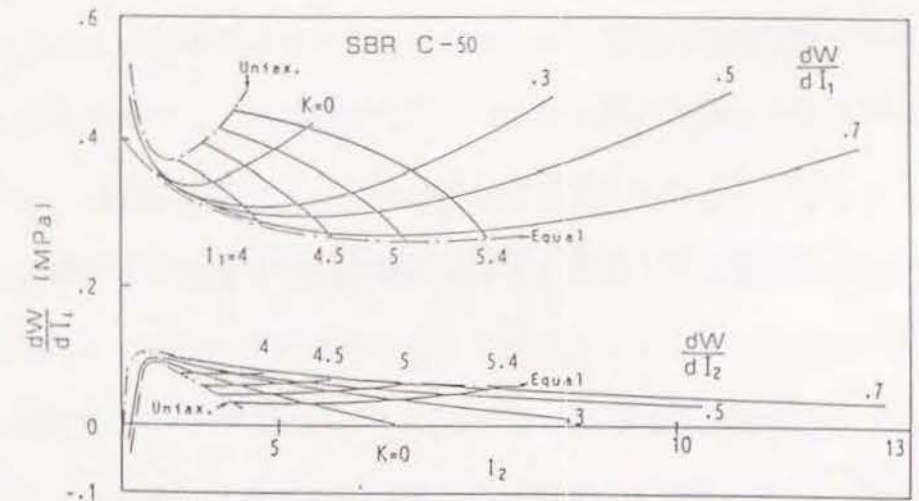


Fig. 4.10(a)  $\partial W/\partial I_i$  for carbon-black reinforced SBR (50phr).

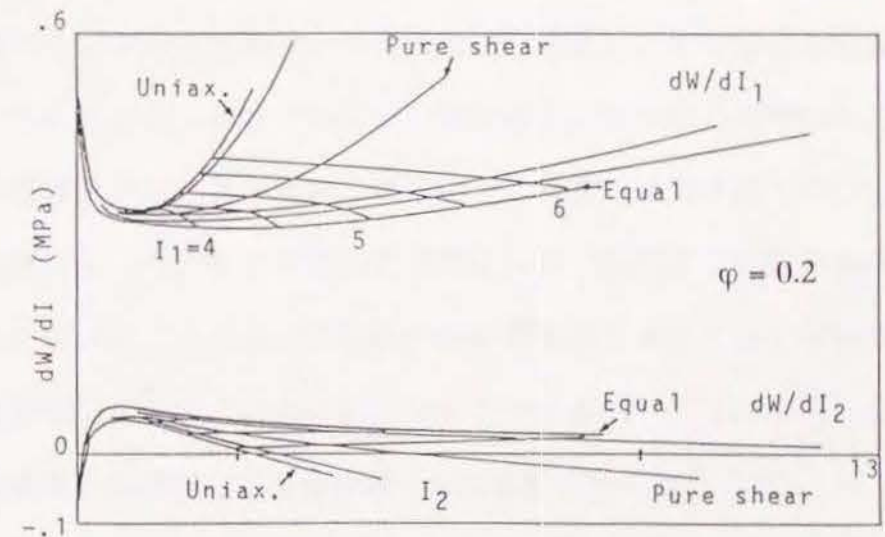


Fig. 4.10(b) Calculation of  $\partial W/\partial I_i$  from equation (4.40). In this calculation, super network content  $\phi$  is 0.2.



川端によるランダムネットワークモデルを用いて計算したひずみエネルギー密度関数の結果と実測のカーボンブラック補強ゴムのそれを比較したところ、両者の間にはよい一致が見られた。この結果はカーボンブラック間にゴムの分子鎖束からなるネットワークが存在し、このネットワークが補強効果を発現しているという推測を裏付ける根拠の一つとなる。

#### 文献

- 1) S.Kawabata, M.Mastuda, H.Ohyama and S.Tsukada, "Composite Materials", K.Kawata & T.Akasaka, Ed., Proc. Japan-U.S. Conference, Tokyo (1981)
- 2) S.Kawabata, Proc. IUPAC 28th Macromolecular Symp., Amherest USA, 484 (1982)

## 第五章 高伸張下におけるゴムのエネルギー弾性

### 5.1 緒言

第三章で述べたようにこれまでの研究により、カーボンブラックアグリゲート間にかなり緊張した熱運動の拘束されたゴム分子鎖の束が存在しこれが高次のネットワーク構造をつくっているとの推定が二軸伸張実験によって示されてきた<sup>1)</sup>。すなわちカーボンブラック補強系のひずみエネルギー密度関数 ( $W$ 関数) に現れる補強効果には温度の影響が少なく、非エントロピー的なエネルギー弾性が主体と考えられること、また緊張した分子鎖はエネルギー弾性を示すと考えられることによる。こうした推論を確認するため、純ゴムにおいて分子鎖がかなり緊張されている状態と思われる高伸張状態でのひずみエネルギー密度関数  $W$  を測定し、その温度の影響を調査する。そのため純ゴムを一軸及び二軸変形下で高伸張した時の応力の温度依存性を検討することが重要になるが、これまでは高伸張下での二軸測定では困難であった。そこで新しく試作された一軸拘束二軸変形専用引張り測定機を用いることによって試料の破断伸張比近傍までのひずみエネルギー密度関数を求めることが可能になることを確認し、これを用いると共に一軸伸張実験も併用して高伸張域での温度依存性を検討した。

ゴムの補強効果は  $W$  関数に新たに加わる  $\gamma$  項に集約されることが観測によって明らかになっている。そして同時に、この  $\gamma$  項への温度効果は近似的には無視できるほど小さいことも観測されている。 $\gamma$  項が緊張した分子鎖の

もたらず項と仮定すると、純ゴムにおいても分子鎖の緊張が推定される応力-ひずみ曲線の立ち上がり領域では、 $W$ 関数に対して温度の効果が低下するはずである。実験は純ゴムを用いてこの確認に焦点を絞った。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試料

試料には加硫ポリイソプレンゴム(IR#2200)を用いた。ゴムは補強しない純ゴムである。

### 5.2.2 $W$ 関数の測定<sup>2),3)</sup>

二軸測定は一軸拘束二軸変形下での等速伸張(constant rate of extension)、ひずみ速度4/minで行なった。 $W$ 関数測定に用いた装置は第二章で示した一軸拘束二軸測定専用機で、最大 $\lambda_1=7$ までの伸張が可能である。試料は伸張前に予備伸張を最大伸張比まで5回繰り返して行ない試料を安定化させた。測定温度は20°C、30°C、40°C、50°Cである。

## 5.3 結果

一軸拘束二軸変形により高伸張下まで伸張した純ゴムのでの応力-ひずみ曲線を図5.1に示す。この結果をもとに計算した $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ の温度特性を図5.2に示す。これより $\partial W/\partial I_1$ は $I_2$ が25 ( $\lambda=4.9$ ) 以下ではこれまでの純ゴムの結果と同様に温度に比例する。ところが $I_2$ が25以上では徐々に温度依

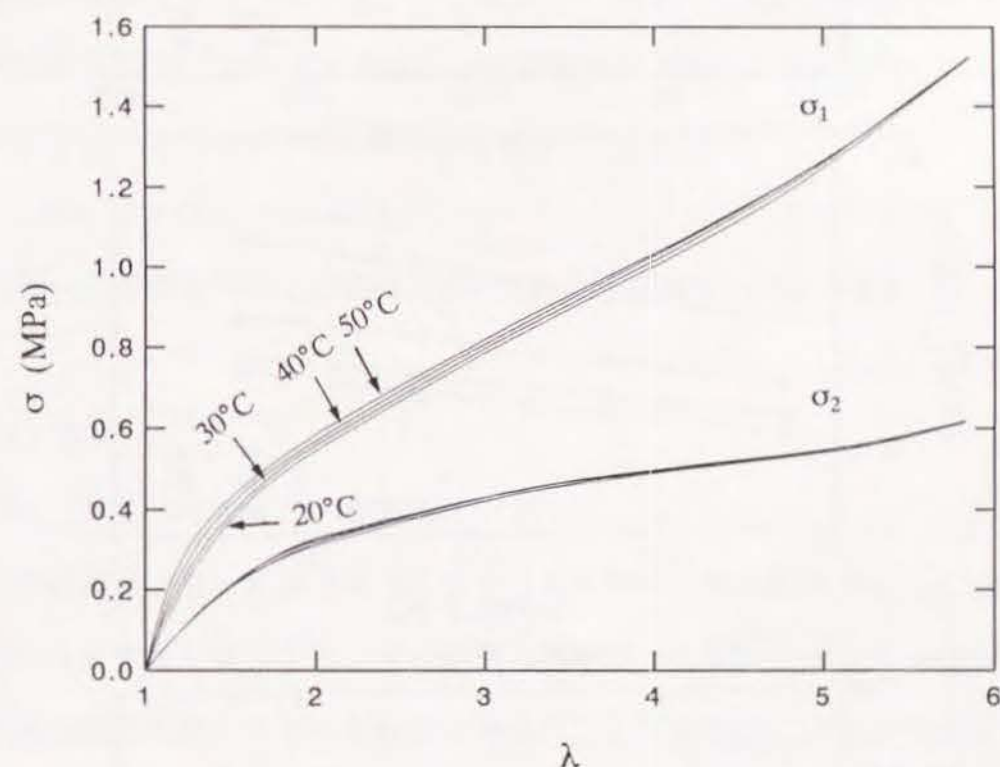


Fig.5.1 Stress-Strain curves for an isoprene rubber vulcanizate in pure shear at 20,30,40,50°C (strain rate 0.1/sec)



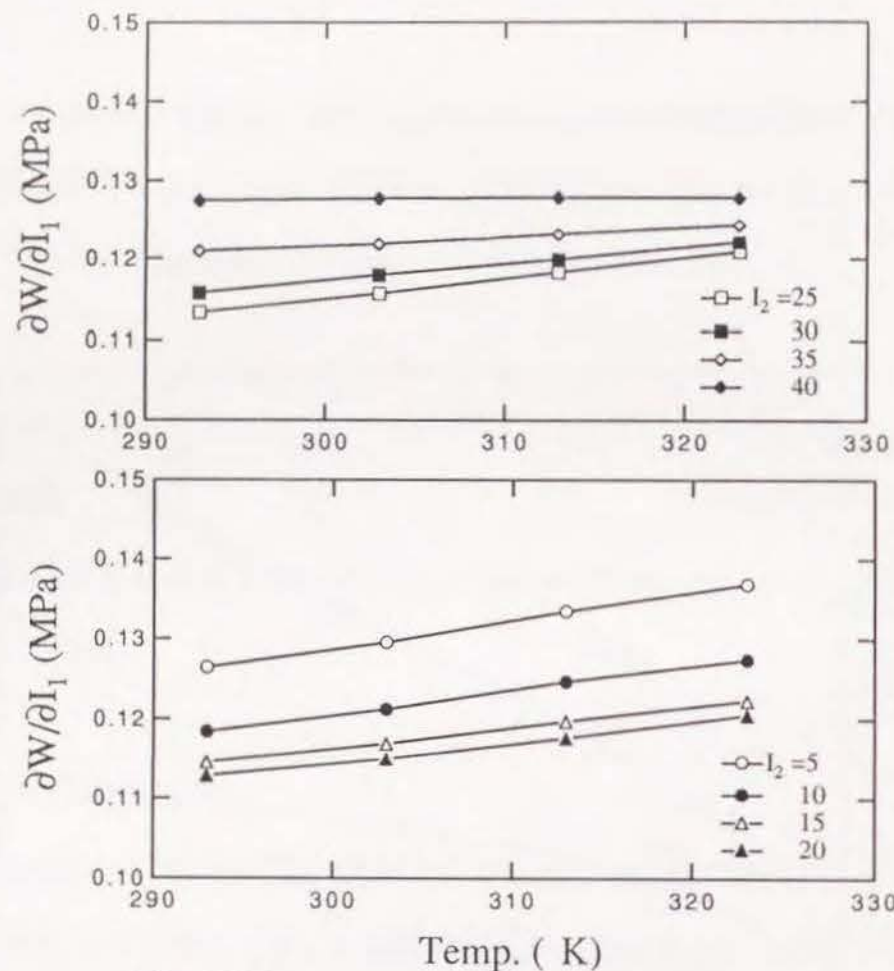


Fig. 5.2(a)

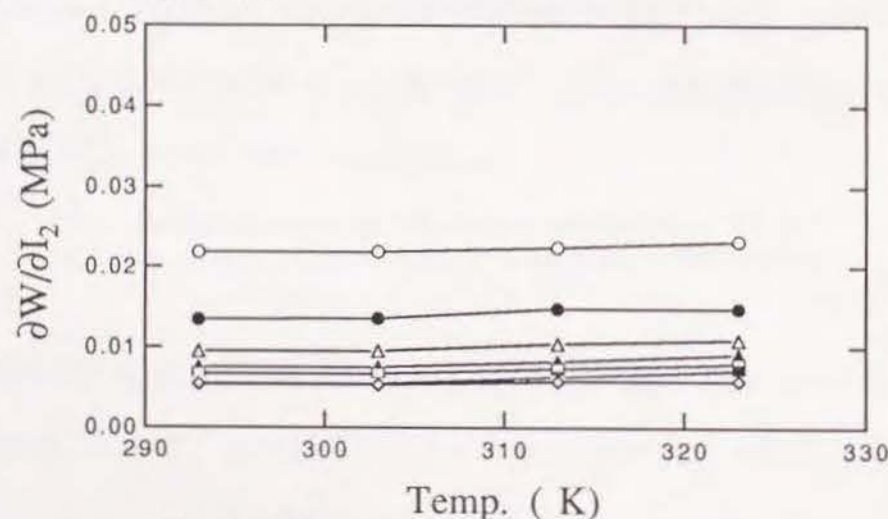


Fig. 5.2(b)

Temperature dependence of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  for various deformation.

存性が減少し始める。しかし $\partial W/\partial I_2$ は測定した全ての変形域でほとんど温度に依存しない。この関係を横軸に $I_2$ を縦軸に $\partial W/\partial I_1$ をとって描き直したのが図5.3である。この図より明らかなように $I_2$ が40付近で $\partial W/\partial I_1$ に完全に温度依存性がなくなっている。この結果より純ゴムにおいて変形が中程度( $I_2$ が25以下)ではこれまで川端らによって明らかにされてきたように(5.1)式に示すひずみエネルギー密度関数形をとる。

$$W(I_1, I_2) = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) \quad (5.1)$$

しかし高伸張域ではこの関係は成り立たない結果を示す。

#### 5.4 考察

##### 5.4.1 ひずみエネルギー密度関数について

実験結果より、高伸張までのひずみエネルギー密度関数形としては(5.1)式を改良する必要がある。その原因は高伸張下においてかなり伸張した分子鎖が網目に混じっているためと考えた。この伸張鎖によるひずみエネルギー関数での変化分を $\chi(I_1, I_2)$ で表す。

図5.2、5.3より導かれる $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ の特徴は、

1)  $\partial W/\partial I_2$ はすべての変形域において温度の影響は全くなく、また高伸張域においてもなだらかに減少するのみで変形が中程度( $I_2$ が25以下)までの純ゴムの $\partial W/\partial I_2$ 関数形と全く同じである。従って $\partial W/\partial I_2$ には伸張網目によって発現するエネルギーの影響はないかもしくは無視できるほど小さいと考えられる。

2)  $\partial W/\partial I_1$ には $\chi$ の効果が顕著に現われている。

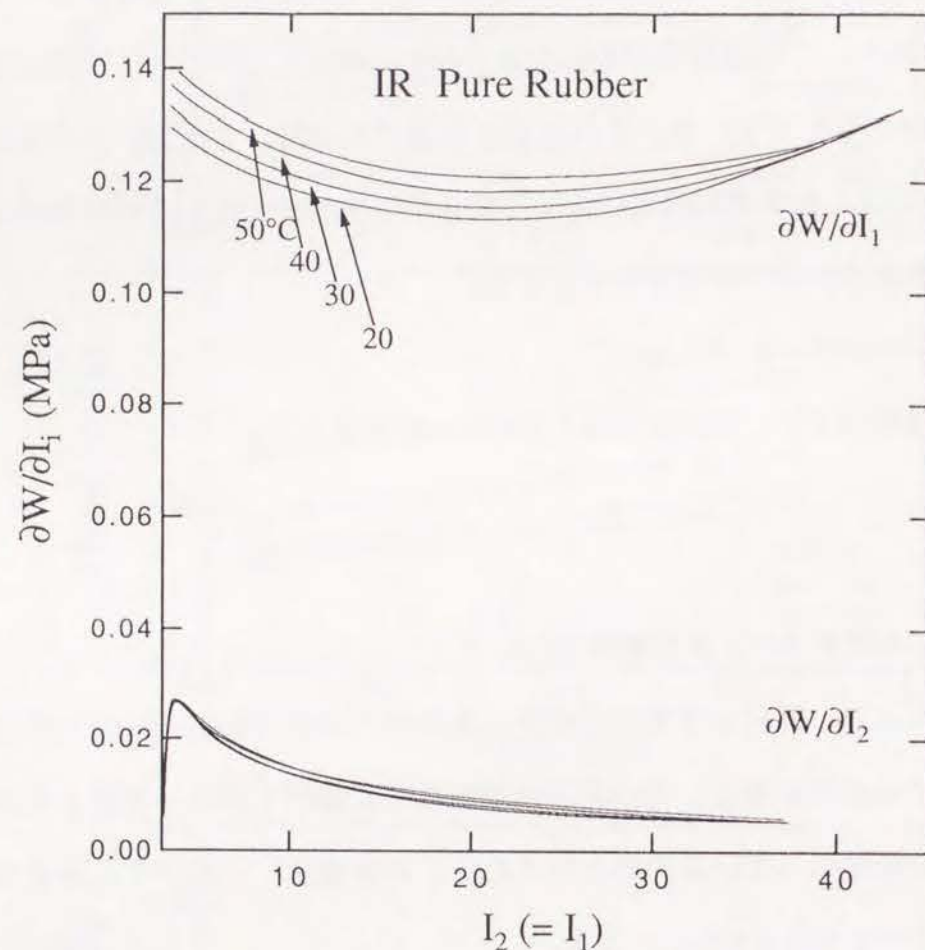


Fig. 5.3 Temperature dependence of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  in the large deformation region.

以上の点から $\chi$ は $I_1$ に強く依存する関数とみなすことができる。

これらの事実より $\partial W/\partial I_1$ 、 $\partial W/\partial I_2$ は次のように表されたと考えた。

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = CT + \frac{\partial \beta}{\partial I_1} + \frac{\partial \chi}{\partial I_1} \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{\partial \beta}{\partial I_2} \quad (5.3)$$

ところが図5.2、5.3より $\partial W/\partial I_1$ では伸張比が増大すると伸張鎖によるひずみエネルギー $\chi$ は増大するが、逆にゴム弾性に由来する温度に比例する項 $CT$ は減少することがわかる。そこで重み関数 $\phi$ を導入して(5.2)式を次式のように改良した。

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = (1 - \phi)CT + \frac{\partial \beta}{\partial I_1} + \phi \frac{\partial \chi}{\partial I_1} \quad (5.4)$$

まず始めに $\phi$ と $I_1$ の関係を求める。(5.4)式より $\partial W/\partial I_1$ の温度に対する傾きは $(1 - \phi)C$ である。 $C$ は実験より $3.75 \times 10^{-3}$  (MPa/K)であるので図5.2(a)の傾きより $\phi$ が得られる。その結果を図5.4に示す。またこの関数を近似すると次のようになった。

$$\phi = \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{(I_1 - 3) - 42}{12.85} \right)^2 \right\} \right] \quad (3 \leq I_1 \leq 45) \quad (5.5)$$

次に $\partial \beta/\partial I_1$ を分離する。実験結果から $I_1$ が20以下では $\phi = 0$ でありかつ $\partial \beta/\partial I_1$ は $\phi$ には無関係とみなすことができるので



$$\frac{\partial \beta}{\partial I_1} = \frac{\partial W}{\partial I_1} - CT \quad (5.6)$$

と表すことができる。 $I_1 \geq 20$ では $\partial \beta / \partial I_1$ はほとんど変化しなくなる。そこで $I_1 \geq 20$ に対して $\partial \beta / \partial I_1$ は $I_1 = 20$ の値を保つと仮定した。このようにして得られた結果を図5.5に示す。

このように $\phi$ と $\partial \beta / \partial I_1$ が求められたので(5.4)式を変形して $\partial \chi / \partial I_1$ を得る。

$$\frac{\partial \chi}{\partial I_1} = \frac{1}{\phi} \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} - (1 - \phi)CT - \frac{\partial \beta}{\partial I_1} \right) \quad (5.7)$$

その結果を図5.4に併せて示す。図より $\partial \chi / \partial I_1$ を近似すると次のようになった。

$$\phi \cdot \frac{\partial \chi}{\partial I_1} = 3.5 \times 10^{-3} (I_1 - 3) \quad (\text{MPa}) \quad (3 \leq I_1 \leq 45) \quad (5.8)$$

これより(5.4)、(5.3)式に示した $\partial W / \partial I_1$ 、 $\partial W / \partial I_2$ の各成分をすべて求めることが可能になった。

ひずみエネルギー密度関数 $W$ は(5.9)式により実測の応力-ひずみ曲線を積分することによって求める方が容易である。

$$W = \sum_{i=1}^3 \int_1^{\lambda_i} \sigma_i d\lambda_i \quad (i=1,2,3) \quad (5.9)$$

一軸拘束二軸測定の場合は $\lambda_2 = 1$ 、 $i=1$ についてのみ求めればよい。すなわち応力-ひずみ曲線の $\sigma_1$ についてのみ積分する。この実測のひずみエネルギーが図5.6中の $W_{ap}$ である。各成分を数値積分して得た結果を $W_{CT}$ 、 $W_x$ で表した。

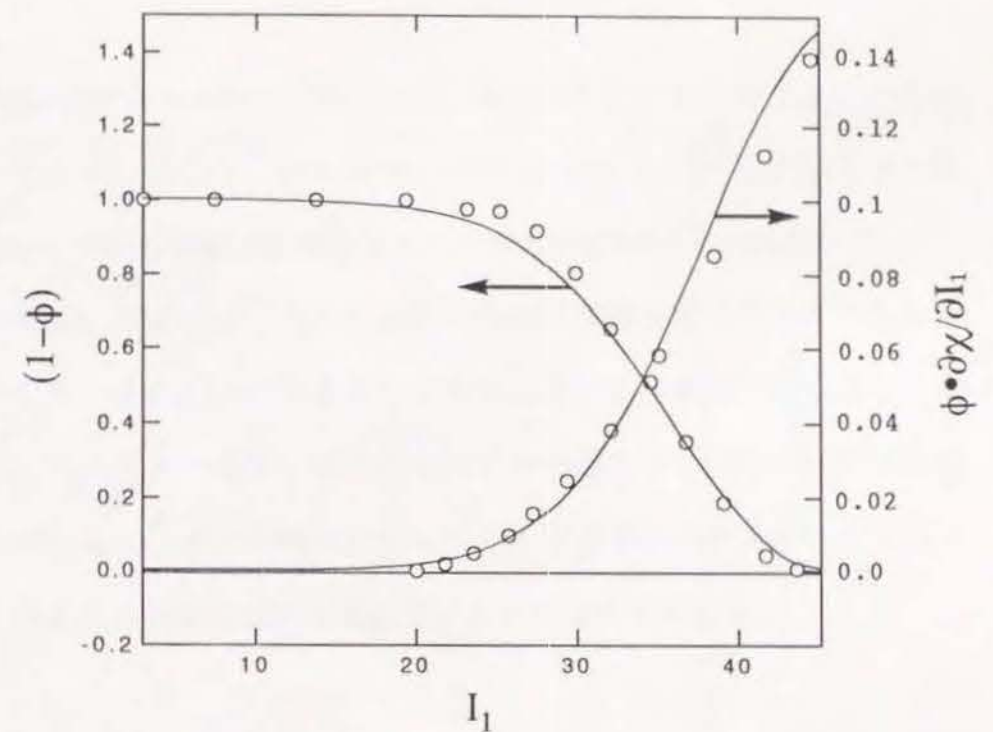


Fig. 5.4 Dependence of  $\phi$  and  $\phi \cdot \partial \chi / \partial I_1$  on  $I_1$

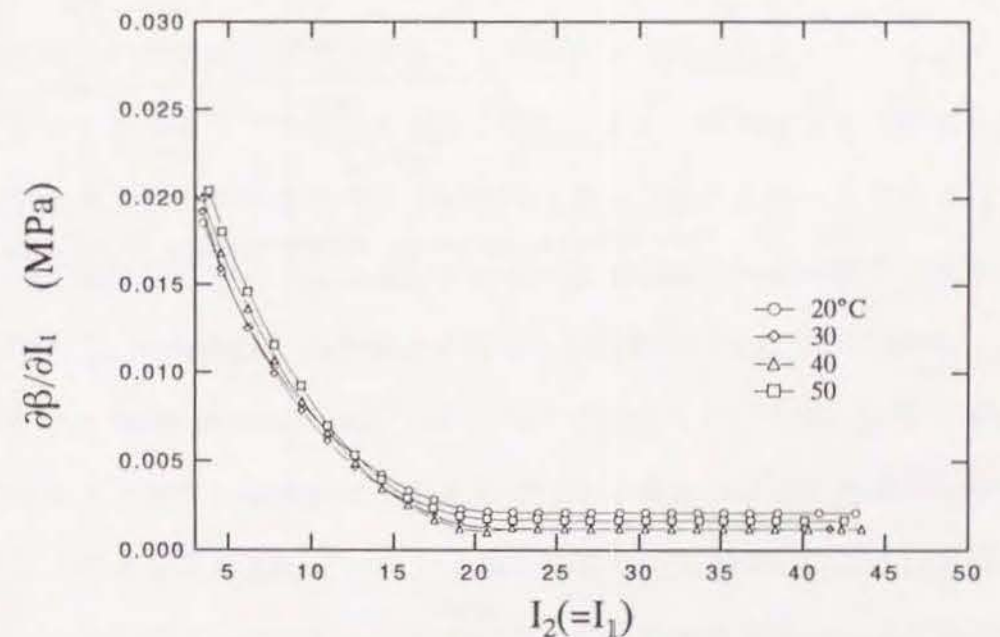


Fig. 5.5  $\partial \beta / \partial I_1$  derived from the  $\partial W / \partial I_1$  using equation (5.6).

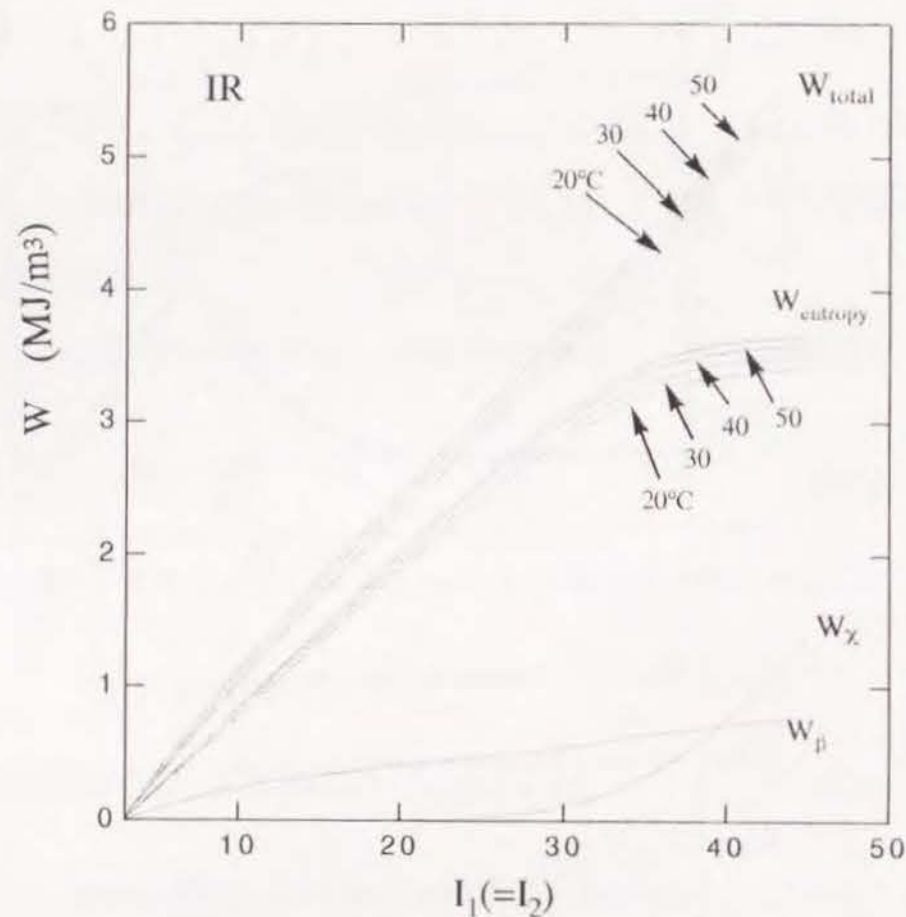


Fig. 5.6 Plots of the strain energy density function  $W$  and each component against  $I_1$ .

最後に $\beta$ 項はひずみエネルギーから $W_{cr}$ ,  $W_\chi$ を引き算することによって求めることができ $W_\beta$ で表した。図5.6のカーブは $I_1$ が30あたりから立ち上がり始め、各成分を見ると温度に比例するエントロピー弾性項は一定に近づくが、分子鎖の伸張によって生じるエネルギー項 $\chi$ は $I_1$ が30を越えたあたりから増大をはじめ、それにつれて全体のひずみエネルギー密度関数も立ち上がり始める。そのため全体のひずみエネルギーの温度特性は始めは伸張されるにつれて温度による差が顕著になってくるがひずみエネルギーが立ち上がり始めるあたりから温度による影響が止ったように見える。

#### 5.4.2 一軸測定による熱力学解析

これまで数多くの研究者は一軸伸張測定を用いたゴム弾性の解析に伸張に伴う張力の平衡値を温度の関数として測定することによって、エントロピー力とエネルギー力の寄与を求めてきた。しかし高伸張下までの温度変化測定を熱力学の平衡条件（応力が時間によって変化しない）の下で行うことは平衡状態に到達する以前に試料の破断が起こるために測定は非常に困難である。一軸測定で高伸張まで測定した報告ではIRについてRoth, Wood<sup>4)</sup>らとSmith, Greene, Ciferri<sup>5)</sup>らが5倍まで行なっているが、応力-ひずみ曲線の立ち上がりは結晶化によるものではなく主に分子鎖の非ガウス性によるものであると推測している。この測定をたとえばSBRのような非結晶性ゴムで行えばよいのだが、こんどはゴム自身の強度不足のために分子鎖の伸び切りによる応力の立ち上がり以前に材料の破断が起こる。そこで我々は結晶化の影響が少ない等速伸張により、9～25℃での非常に精密な温度変



化測定を行なうことによって、一軸伸張下におけるゴム分子鎖がかなり伸張された状態での応力の温度依存性を調べた。図5.7に一軸の応力-ひずみ曲線の温度依存性を示す。図から明らかなように曲線が立ち上がり始めると温度に対する依存性は無くなっていく。この図から次式に従ってエントロピー成分とエネルギー成分を分離したのが図5.8である。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{V,T} = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,\lambda} \quad (5.10)$$

ここで $U$ は内部エネルギー、 $f$ は応力である。この図より伸張比が6ぐらいまではエントロピー成分 ( $T(\partial f/\partial T)_{p,\lambda}$ ) が支配的であるがその後エントロピー弾性は頭打ちになり、変わってエネルギー成分 ( $(\partial U/\partial l)_{V,T}$ ) が急激に支配的になってくる。この結果は二軸測定より得た図5.6のひずみエネルギーにおける  $W_{\text{entropy}}$  と  $W_x$  の関係とよく一致する。図5.8の結果はWoodやSmith らの結果とは高伸張側で異なる。その理由としては等速測定では結晶化による応力の低下が小さいことによるものと思われる。すなわち高伸張による分子鎖の伸び切り効果が支配的になると温度依存性が小さくなり、エネルギー弾性の応力に占める割合が大きくなるものと考えられる。

## 5.5 結論

純ゴムのひずみエネルギー密度関数がエントロピー弾性を示す項と高伸張によって現われるエネルギー弾性項からなっており、高伸張によってエントロピー弾性に寄与する部分が減少し、エネルギー弾性に移行していく

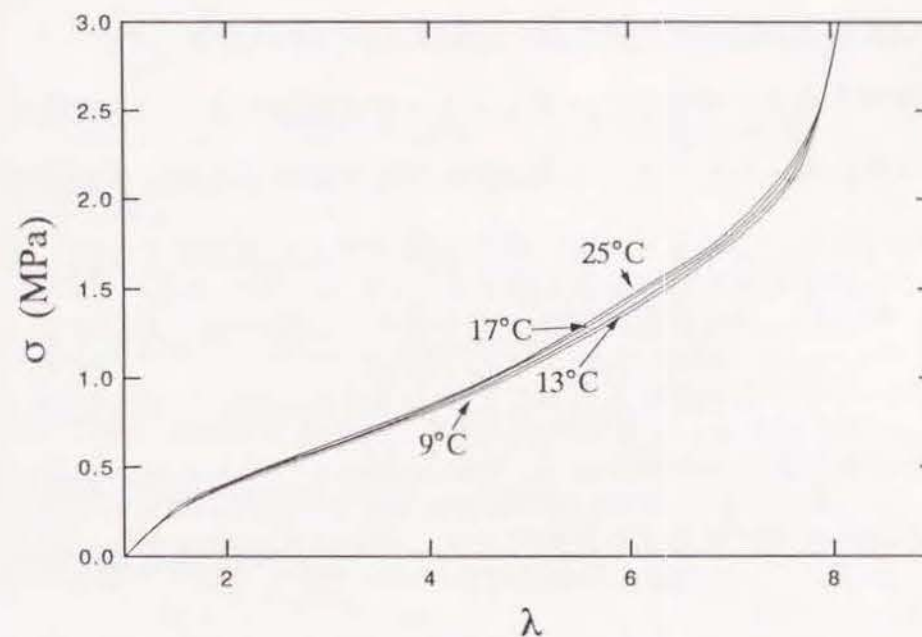


Fig. 5.7 Stress at various temperatures plotted against extension calculated on unstrained length at temperature of measurement.

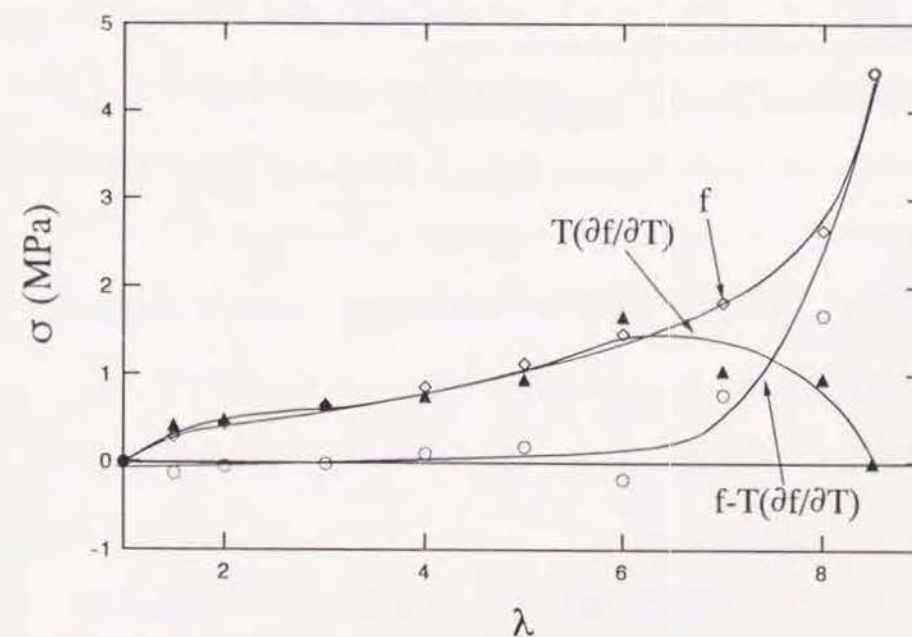


Fig. 5.8 Slope  $T(\partial f/\partial T)_\lambda$  and internal energy  $(f - T(\partial f/\partial T)_\lambda)$  as functions of extension.

という仮説は実際の実験結果をうまく説明できることが分かった。

このようなエネルギー弾性がカーボンブラックの添加によっても発現すると仮定すると、カーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数をうまく説明できる。このエネルギー弾性発現のメカニズムはまだはっきりわかっていないが、カーボンブラックアグリゲート間やカーボンブラックの表面にゴム分子の端が捕えられることによってゴム分子がガウス鎖とは違った、かなり広がった状態になり、その状態がすでに未伸張の状態でかなり伸張された状態に対応するためにエネルギー弾性が発現するものとも考えられる。

## 文献

- 1) Kawabata, S.: Proceedings IUPAC MACRO82 July (1982)
- 2) Kawabata, S., J. Macromol. Sci.-Phys., B8(3-4), 605 (1973)
- 3) Kawabata, S., Matsuda, M., Tei, T. and Kawai, H., Macromolecules, 14, 154 (1981)
- 4) Wood, L.A. and Roth, F.J., J. Appl. Phys., 15, 781 (1944)
- 5) Smith, K.J., Greene, A. and Ciferri, A., Kolloidzshr., 194, 49 (1964)

## 第六章 ゴムの二軸伸張強度における

### カーボンブラック補強の効果

#### 6.1 緒言

純ゴムにカーボンブラックを添加することにより弾性率、強度が飛躍的に増大することはよく知られている。その強度は一軸応力伸張の場合について多くの知見があるが、それに比較するとゴム状物質の二軸応力状態における破壊強度に関する詳細な研究はかなり少なくなる。T.L.Smith<sup>1)</sup>は均等二軸応力変形下でのゴムの破壊包絡線の測定を行っている。そのほかバルーン法によるゴムやフィルムの二軸応力伸張測定がいく人かによりなされている<sup>2)~7)</sup>が、破壊基準について具体的に示したのは川端<sup>8)</sup>による二軸応力下での純ゴムの最大ひずみ破壊説である。すなわち、破壊は主軸伸張比 $\lambda_1$ もしくは $\lambda_2$ のいずれかが臨界伸張比 $\lambda_B$ に達した時に破壊が起こるという単純なものである。式で表すと次のようになる。

$$\lambda_1 \text{ and/or } \lambda_2 \geq \lambda_B \quad (6.1)$$

この関係は材料がゴム状からガラス状に変化していくと成り立たなくなること、PVCフィルムに可塑剤を加えるか、もしくは温度を上昇させたときの二軸破壊の研究からわかっている。この基準はゴム状態に特有のものと考えられる<sup>8)</sup>。

しかし実用上重要な補強ゴム系の二軸応力伸張下での強度については(6.1)式の関係が成り立つかどうかの詳しい検証はまだ不十分である。この章では補強性の知られているカーボンブラック補強を中心に参考としてシ



リカによる補強ゴム、非補強性の炭酸カルシウム混合ゴムについても同時に実験し、一軸および二軸応力伸張下でのそれらの破壊特性について検討した。

## 6.2 実験

実験方法については2章に示したので、ここでは試料についてのみ説明する。測定に用いた試料、配合条件、加硫条件を表6.1に示す。ゴムはスチレン-ブタジエンゴム(以下SBRと呼ぶ)を用いた。天然ゴムは伸張結晶化を起こしやすく、補強効果を議論する上で破壊機構が複雑になることが考えられるが、SBRは非結晶性ゴムであり単純である。さらにこのゴムは純ゴムでは強度は弱く補強により著しく強度を高めるので補強効果を検討するには好都合である。補強剤は(1)カーボンブラック(HAF-N330)と(2)シリカ(ニプシルVN3)比較として(3)炭酸カルシウムである。試料は表6.1の条件で配合および加硫成型し、測定に必要な寸法に切り出して用いた。

## 6.3 結果

### 6.3.1 破断伸張比と破断応力

表6.2に破断伸張比と破断応力の結果を示す。ここで応力は工学応力(Engineering stress)と真応力(True stress)で示した。工学応力  $\sigma$  は変形前の単位面積当りで定義される応力である。真応力  $\bar{\sigma}$  は変形時の単位面積で定義される応力で、一軸変形でも均等二軸変形でも  $\bar{\sigma} = \sigma\lambda$  で与えられる。カーボンブラック補強系、シリカ補強系、炭酸カルシウム充填系における破

Table 6.1 Composition of the vulcanizates\*

Sample No.1	Sample No.2	Sample No.3
SBR#1500	SBR#1500	SBR#1500
ZnO	ZnO	ZnO
St.acid	St.acid	St.acid
MBTS	MBTS	MBTS
S	KBM806	S
CarbonBlack	Silica	CaCO <sub>3</sub>
100	100	100
5	5	5
1	1	1
1.5	1.5	1.5
0.5~5.0	0.0, 0.5, 1.5, 2.5	0.25, 50, 75
0, 10, 30, 50	0, 10, 30, 50	
phr**	phr	phr

\* 150°C 30min. cure

\*\* phr: Parts per hundred part of rubber by weight

Table 6.2 Breaking stretch ratio and strength

	uniaxial	equal biaxial	uniaxial	equal biaxial	uniaxial	equal biaxial
sample	$\lambda$	$\lambda$	$\sigma(\text{Eng.})^*$	$\sigma(\text{Eng.})^*$	$\sigma(\text{True})^{**}$	$\sigma(\text{True})^{**}$
C-0	5.98	5.98	1.66	9.59	9.93	57.35
10	7.67	6.20	17.30	26.22	132.69	162.56
30	8.19	6.08	23.27	37.72	190.58	229.34
50	6.42	5.27	19.30	30.24	123.91	159.36
Si-10	4.59	4.29	4.47	17.70	20.52	75.93
30	4.20	4.20	14.87	35.88	60.45	150.70
50	4.96	4.58	25.74	40.46	127.67	185.31
Ca-25	6.72	5.84	4.85	10.51	32.59	61.38
50	7.71	6.21	5.27	12.00	40.63	74.52
75	8.21	6.08	5.24	12.43	43.02	75.57

\* Engineering stress (unit: MPa)

\*\* True stress (unit: MPa)

Table 6.3 Effect of the cross-link density on breaking stretch ratio

	Pure rubber		CarbonBlack 50phr	
	uniaxial	equal biaxial	uniaxial	equal biaxial
	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$
S-0.5	10.23	10.06	8.70	8.69
S-1.0	7.2	7.21	8.06	6.52
S-1.5	5.98	5.98	6.42	5.27
S-2.0	5.33	5.35	5.70	4.68
S-3.0	4.50	4.70	5.18	4.34
S-5.0	3.37	3.67	3.62	3.40

断伸張比の関係をそれぞれ図6.1(a)~(c)に示した。 $\lambda_1 = \lambda_2$ の45°傾斜の点線が均等二軸変形を表し、今回の実験はこの変形と一軸応力の伸張変形について行ったのでそれぞれの変形における破断伸張比をこの2つの変形下で捉えられている。未補強の純ゴム（白抜きのシンボル）の場合、これまで川端らによって指摘されたように破断伸張比は一軸、均等二軸を含めて同じであり破壊の最大ひずみ説の(6.1)式が成り立っている。次に補強剤や充填剤が入った場合を調べると、均等二軸破断伸張比は図6.1(a)のようにカーボンブラックが50phrではやや低下するがほぼ未補強と変わらない。しかし一軸破断伸張比は未補強のそれに比べてやや大きくなる。しかし図6.1(b)、(c)のシリカ、炭酸カルシウム系では最大ひずみ説が成立し、全体的にこの説がほぼ成立するといつてよい。

架橋密度を変化させた場合の破断伸張比の関係を純ゴムとカーボンブラック50phrについて表6.3に示す。同様に破壊の最大ひずみ説が成り立っている。

破断応力の関係を図6.2(a)~(c)に示す。ここで応力は工学応力である。これを見ると補強性のあるカーボンブラックやシリカは添加により均等二軸、一軸とも強度は飛躍的に増大しているのに対し、炭酸カルシウムは添加しても強度はほとんど変わらない。これは炭酸カルシウムは力学的性質への補強効果がないためである。

### 6.3.2 ひずみエネルギー密度関数

以上の実験結果を解析するため、各試料ゴムの力学特性をひずみエネ



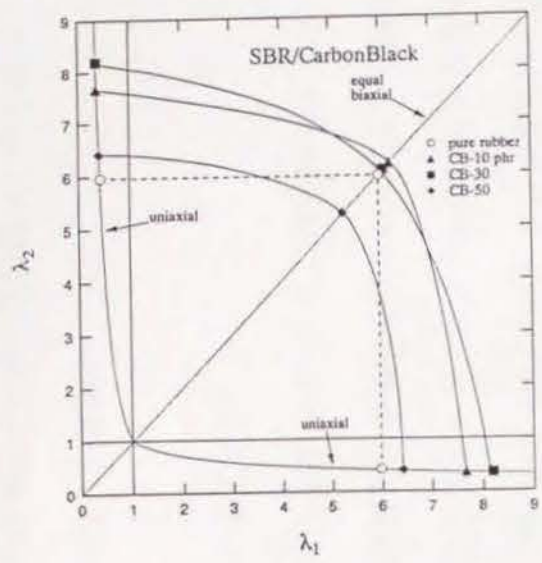


Fig. 6.1(a) Breaking stretch ratio for SBR/carbon-black.

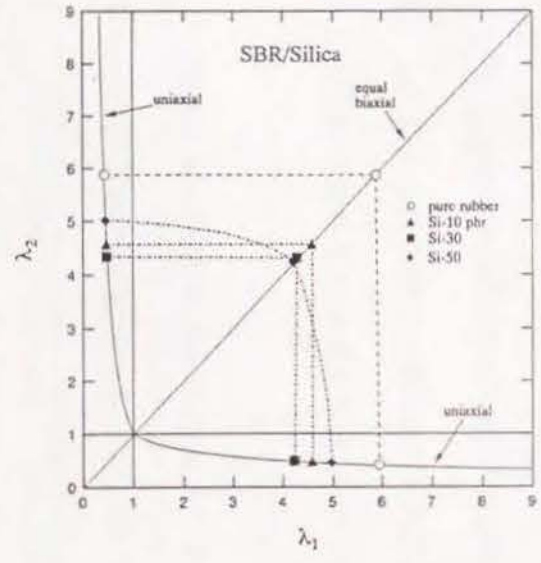


Fig. 6.1(b) Breaking stretch ratio for SBR/silica.

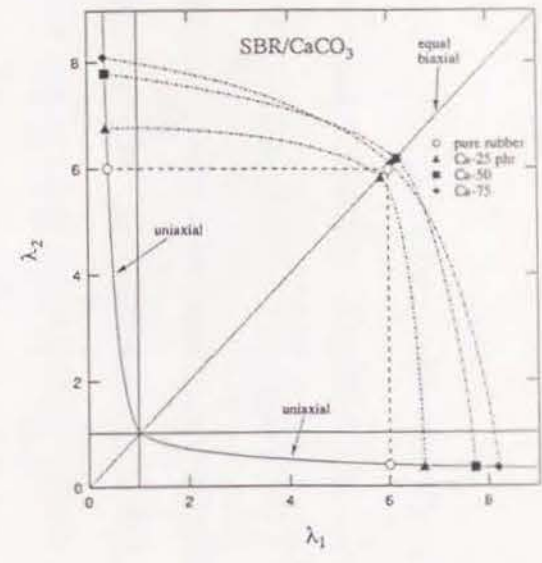


Fig. 6.1(c) Breaking stretch ratio for SBR/ $\text{CaCO}_3$ .

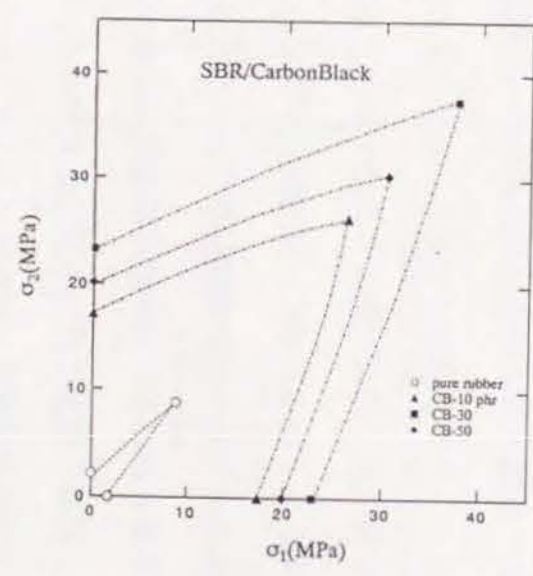


Fig. 6.2(a)  
Tensile strength of SBR/carbon-black in uniaxial and biaxial stress field.

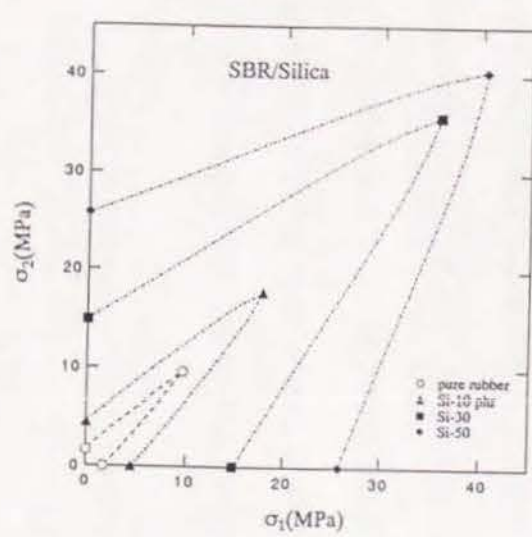


Fig. 6.2(b)  
Tensile strength of SBR/silica in uniaxial and biaxial stress field.

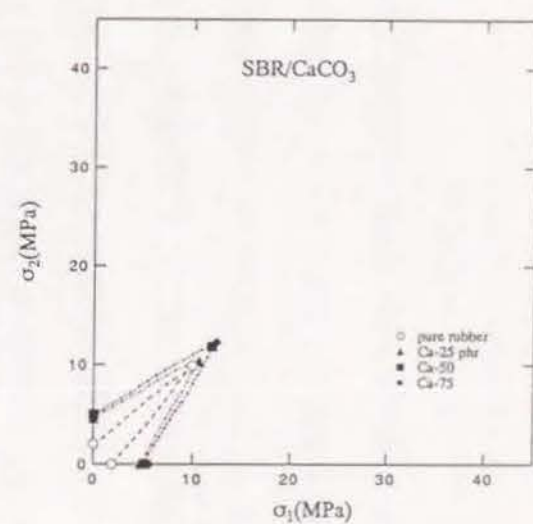


Fig. 6.2(c)  
Tensile strength of SBR/ $\text{CaCO}_3$  in uniaxial and biaxial stress field.

ルギー密度関数について調べた。図6.3(a)に一軸拘束二軸変形(pure shear deformation)下における各試料のひずみエネルギー密度関数をカーボンブラック補強ゴムについて示す。pure shear変形は一軸応力変形と二軸均等応力変形のちょうど中間の変形様式であるので全二軸変形の代表値とみなした。この結果から応力に対する補強効果は $\partial W/\partial I_1$ に顕著に現れるという川端の指摘<sup>8)</sup>が実証されている。この $\partial W/\partial I_1$ の値を高くすることができる補強剤ほど破断応力を高くできることが分かる。図6.3(b)のシリカ補強も同様にカーボンブラック補強と傾向は同じである。しかし図6.3(c)の炭酸カルシウム補強は $\partial W/\partial I_1$ への補強効果が全くなく、このため破断応力は非常に低い。

均等二軸破断時の $\partial W/\partial I_2$ はpure shear変形での $\partial W/\partial I_2$ 値と同じと仮定し、均等二軸伸張下での $\partial W/\partial I_1$ 値を推定したのが表6.4である。

## 6.4 考察

### 6.4.1 破断伸張比

これまで川端により補強効果は補強粒子アグリゲート間にゴムの分子鎖束よりなる高次のネットワーク構造ができることによるとの提案がなされている。補強効果の増大はこの構造がより発達するほど高次ネットワークを構成する分子鎖束が多くなるために、伸張剛性が高くなることによると考えられる。この高次ネットワーク構造が存在し、この強度が補強ゴムを支えていると仮定すると純ゴムの分子鎖が補強系では高次ネットワークにとり換わるだけで、破壊の基準は変わらないはずである。すなわち主軸の最大伸張比をもつ方向の分子鎖束が切断することにより、破壊が開始す

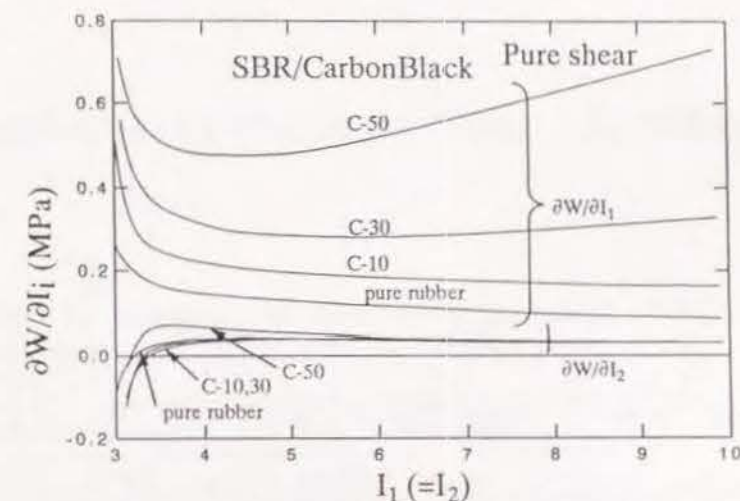


Fig. 6.3(a) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  for Carbon-black reinforced rubber.

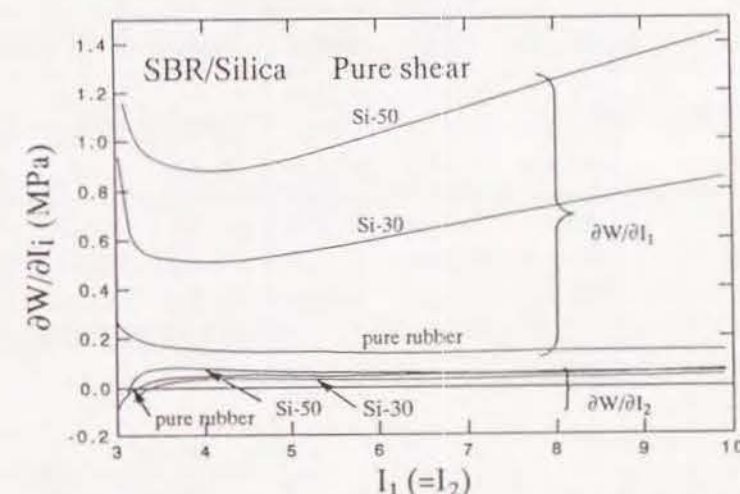


Fig. 6.3(b) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  for Silica reinforced rubber.

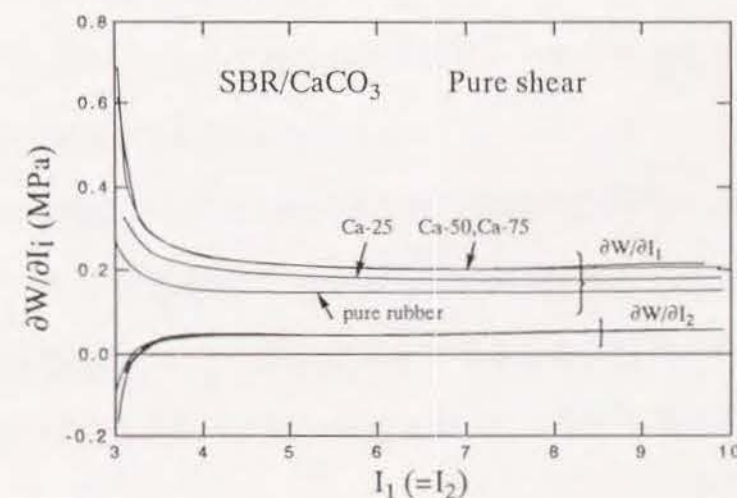


Fig. 6.3(c) Plot of  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  for  $\text{CaCO}_3$  filling rubber.



Table 6.4 Calculated  $\partial W/\partial I_i$  at the breaking point of rubber under uniaxial and equal biaxial deformation.

	Uniaxial			Equal biaxial		
	$I_1$	$\partial W/\partial I_1$	$\partial W/\partial I_2$	$I_1$	$\partial W/\partial I_1$	$\partial W/\partial I_2$
pure rubber	36.09	0.136	0.019	71.52	0.122	0.019
C-10	59.09	1.128	0.018	76.88	1.422	0.018
C-30	67.32	1.421	0.016	73.93	2.510	0.016
C-50	41.53	1.506	0.015	55.55	2.453	0.015
Si-10	21.50	0.488	0.019	36.81	1.714	0.019
Si-30	18.11	1.790	0.018	35.28	3.955	0.018
Si-50	25.00	2.613	0.017	41.96	4.061	0.017
Ca-25	45.45	0.359	0.020	68.21	0.217	0.020
Ca-50	59.70	0.340	0.019	77.13	0.233	0.019
Ca-75	67.65	0.317	0.019	73.93	0.320	0.019

ると考えると補強系においても破壊は最大ひずみ説が導かれ実験結果を説明できる。

#### 6.4.2 破断応力

補強性のあるカーボンブラックやシリカは添加により均等二軸、一軸とも強度は飛躍的に増大しているのに対し、炭酸カルシウムの系では強度はほとんど変わらない。これはすでに述べたようにW関数への補強効果がないことと、破壊基準式(6.1)の $\lambda_B$ が純ゴム、補強ゴムともほぼ同じという事実によっている。すなわちカーボンブラック系、シリカ系では $\partial W/\partial I_1$ の値への補強効果が著しい。一方 $\partial W/\partial I_2$ には補強効果はほとんどないが依然として正値を保つ。

二軸均等応力伸張下での応力は

$$\sigma_1 = \sigma_2 = 2 \left( \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3} \right) \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (6.2)$$

となり $\partial W/\partial I_1$ の増加と $\lambda_1^2$ の増加から(6.1)式の基準の下で $\sigma$ を著しく高める。従って $\sigma$ を見る限りにおいて補強効果は著しいが $\lambda$ を見る限りでは依然として基準式(6.1)の $\lambda_B$ が保存されている。

補強系でも基準式(6.1)の形は上述のようにほぼ保持されているが、一軸応力伸張下での $\lambda_B$ がやや増加する傾向が一様に認めらる。しかし興味あることは、補強効果の著しいカーボンブラックやシリカ系で見られるその $\lambda_B$ の増加がやはり補強効果を示さない炭酸カルシウム系でも見られる点で

ある。これは一軸伸張においては $\partial W/\partial I_1$ を増大させる補強機構とは別に、充填によって破断伸張比をやや増大させる機構の存在することを示している。

## 6.5 結論

- (1)  $\lambda_p, \lambda_{\infty} \geq \lambda_B$ という基準が一軸、二軸応力伸張をとわず補強系でも純ゴムと同様にほぼ成り立ち、また $\lambda_B$ の値には補強の効果はほとんどなく純ゴムの場合とほぼ同じ値を示す。
- (2) 補強により $\partial W/\partial I_1$ 成分の著しい増加が二軸伸張での破断応力を高める原因になっている。
- (3) 一軸伸張には、粒子の充填によってW関数を増大させる補強効果とは別の、何らかの破断伸張比の増大をもたらす充填効果が存在する。

## 文献

- 1) R.A.Dickie and T.L.Smith, J. Polym. Sci. PartA-2, Vol.7, 687 (1969)
- 2) D.D.Joye, G.W.Poehleim, C.D.Denson, Trans. Soc. Rheol., Vol.16, 421 (1972)
- 3) J.M.Maerker and W.R.Schowalter, Rheol. Acta, Vol.13, 627 (1974)
- 4) L.R.Schmidt and J.F.Carly, Polymer Engineering and Sci., Vol.15, 51 (1975)
- 5) A.J.de Vries and C.Bonnebat, Polymer Engineering and Sci., Vol.16, 93 (1976)
- 6) D.Kong and J.L.White, Rubber Chem. and Technol., Vol.59, 315 (1986)
- 7) M.C.Shaw and E.Young, J.Engineering Materials and Technology, Vol.16, 93 (1988)
- 8) S.Kawabata, J.Macromol. Sci.-Phys., B8(3-4), 605 (1973)

# 第七章 補強ゴムの二軸応力解析のためのひずみエネルギー密度関数の工学的簡易評価法に関する研究

## 7.1 緒言

二軸応力下での純ゴム及びカーボンブラック補強ゴムの変形挙動を探る研究が川端ら<sup>1)~3)</sup>によってこれまで進められ、ゴムの力学特性値であるひずみエネルギー密度関数（以下W関数と呼ぶ）の関数形が明らかになっている。このことがゴム状弾性体の分子論的研究の発展やカーボンブラック補強機構解明のための基礎となっている。一方、工業的な応用として、W関数は、ゴムが構造部材として使用される際の変形・応力解析に際して直接に必要な関数である。たとえば有限要素法（FEM）を用いた大変形応力解析には不可欠になっている。このW関数は、ゴムを非圧縮性体とすると二軸測定によって求めることができるが、二軸変形実験は一軸変形などに比較して手数のかかることが工業的応用の上で問題の一つになっている。そのためこれまでも未補強の純ゴムについて川端ら<sup>4),5)</sup>がいくつかのW関数の近似式を提案しており、同時にW関数の推定に比較的操作の簡単な一軸拘束二軸変形様式（Pure Shear）の有用性<sup>6),7)</sup>を提案している。

これらの成果を基礎にして、この論文ではカーボンブラック補強ゴムのW関数を表現するため、

- 1) 単純な近似式、2) 近似度の高い近似式、3) 一軸拘束二軸伸長特性と一軸伸長特性によるW関数近似式の推定法の3つについて検討する。

## 7.2 純ゴム及びカーボンブラック補強ゴムのW関数形



これまでの二軸変形下でのゴムの変形実験から、純ゴムの  $W$  関数形に関し次のような結論が見いだされている<sup>1)~3)</sup>。その  $W$  関数は

$$W(I_1, I_2) = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) \quad (7.1)$$

ただし、 $T$  は絶対温度、 $C$  は定数、 $\beta$  は変形量  $I_1$  と  $I_2$  の関数で  $\beta$  関数とよぶ。 $\beta(I_1, I_2)$  は変形の増大と共にその値は僅かに減少傾向をもつ。

カーボンブラック補強の場合<sup>8)</sup>は

$$W(I_1, I_2) = C_c T(I_1 - 3) + \beta_c(I_1, I_2) + \gamma(I_1) \quad (7.2)$$

すなわち  $C_c$ 、 $\beta_c$  は純ゴムの  $C$ 、 $\beta$  とそれぞれ類似の関数値をとり、新たに  $I_1$  のみの関数  $\gamma(I_1)$  が付加されている。 $\gamma$  関数は厳密には  $I_1$  と  $I_2$  の関数であるが  $I_2$  の影響は小さいのでこの式では  $I_2$  の効果を無視している。この  $\gamma(I_1)$  がカーボンブラックによる補強効果として  $W$  関数に寄与する。すなわち(7.2)式を純ゴムの(7.1)式に示した純ゴムの  $C$ 、 $\beta$  を用いて書き換えれば、カーボンブラックが添加されることにより

$$W(I_1, I_2) = (1 - \phi) \{ CT(\bar{I}_1 - 3) + \beta(\bar{I}_1, \bar{I}_2) + \gamma(\bar{I}_1) \} \quad (7.3)$$

$\phi$  はカーボンブラックの体積分率。ここで  $\bar{I}_1$ 、 $\bar{I}_2$  は補強ゴム内部での純ゴムの変形を平均的な概念で等価的に現したもので、有効変形不変量と呼ぶことにする。 $\bar{I}_1$ 、 $\bar{I}_2$  はいずれも  $I_1$ 、 $I_2$  の関数で  $\bar{I}_1 = \bar{I}_1(I_1, I_2)$ 、 $\bar{I}_2 = \bar{I}_2(I_1, I_2)$  である。カーボンブラック充填ゴムでは、カーボンブラックをゴムに比較して剛体と見なすと、ゴム部分は全体の補強ゴムの変形  $I_1$ 、 $I_2$  よりも大きな変形  $\bar{I}_1$ 、 $\bar{I}_2$  となっているので、その修正の意味をもつ。実験で得られている(7.1)、(7.2)の関数形を近似式を構成する際の基本関数形として考慮し、かつ一軸

拘束二軸変形での特性を基本にして、全二軸変形をできるだけ良く近似し得る関数形  $W$  を求める方針をとる。

### 7.3 実験

試料の詳細は第二章で述べた。配合は第三章の表 1 中のカーボンブラック 50phr 添加の場合と同じである。ここでは第二章では説明しなかった一軸拘束二軸変形測定の詳細について説明する。

#### 7.3.1 測定法

ひずみ速度 0.5/min の等速で、直交二方向への二軸伸長により室温 25℃ で応力とひずみの測定をした。二軸伸長ひずみ  $\varepsilon_1 (= \lambda_1 - 1)$  と  $\varepsilon_2 (= \lambda_2 - 1)$  の比を

$$K = \varepsilon_1 / \varepsilon_2 \quad (7.4)$$

とする。均等二軸伸長変形では  $K=1$ 、 $K=0$  は一軸拘束二軸変形 (Pure shear 変形)、一軸伸長変形では一定値とはならず変形の極く初期では -0.5 となりポアソン比に相当し、変形が大きくなるに従って小さくなる。これら均等二軸伸長変形と一軸伸長変形の 2 つの変形を境界変形様式として一般の二軸変形では  $K$  値はこれらの間の値をとる。 $K$  をいろいろの値に固定して等速二軸伸張を行ない全二軸変形での測定をした。ここでは、全二軸変形にわたる測定を一般二軸変形と呼ぶ。本文でも後述するように、一般二軸変形の中での一軸拘束二軸変形 ( $K=0$  の時) が重要である。この重要性のゆえにこの変形の専用試験機が川端により試作されているので<sup>9)</sup> この変

形様式に限ってこの装置を用いた。

### 7.3.2 安定化処理

補強ゴムは図7.1に示すように変形履歴（Mullins効果）を受けやすいので、あらかじめ二軸均等に伸長比 $\lambda_1=\lambda_2=2.2$ まで応力-ひずみ曲線が2つの伸長方向ともほぼ等しくなるまで繰り返し伸長し、特性を安定化した。この実験では繰り返し変形5回目の特性を用いた。

### 7.3.3 ひずみエネルギー密度関数における粘弾性効果

$W$ 関数は粘弾性体では、 $W(I_1, I_2, t)$ とできる。応力緩和から等時プロットによりこれを求める。しかし本論文では等速伸張実験により比較的短時間内の引張り特性（引張りひずみ速度 0.5/min）で測定した伸張曲線によって $W$ を決定した。図7.2にここで用いた一軸拘束二軸変形下での等速引っ張りより求めたひずみエネルギー密度関数と、応力緩和法により求めた0.1、1、10、100、1000秒後のそれぞれのひずみエネルギー密度関数の関係を示す。これよりこの等速変形条件は100～1000秒時における応力緩和特性に近似していることがわかる。さらに長時間後の $W$ 関数の推定には別に応力緩和実験を行なえばよく、例えば次の分離形近似式を適用できることが報告されている<sup>9)</sup>。従って応力緩和実験で時間関数 $\phi(t)$ を求め、一方 $t > 1000$ の時、この等速伸張で求めた $W$ を $\tilde{W}(I_1, I_2)$ とし $W_0(I_1, I_2) \approx \tilde{W}(I_1, I_2)$ とおくと、

$$W(I_1, I_2, t) = \phi(t)W_0(I_1, I_2) \quad (7.5)$$

とできる。

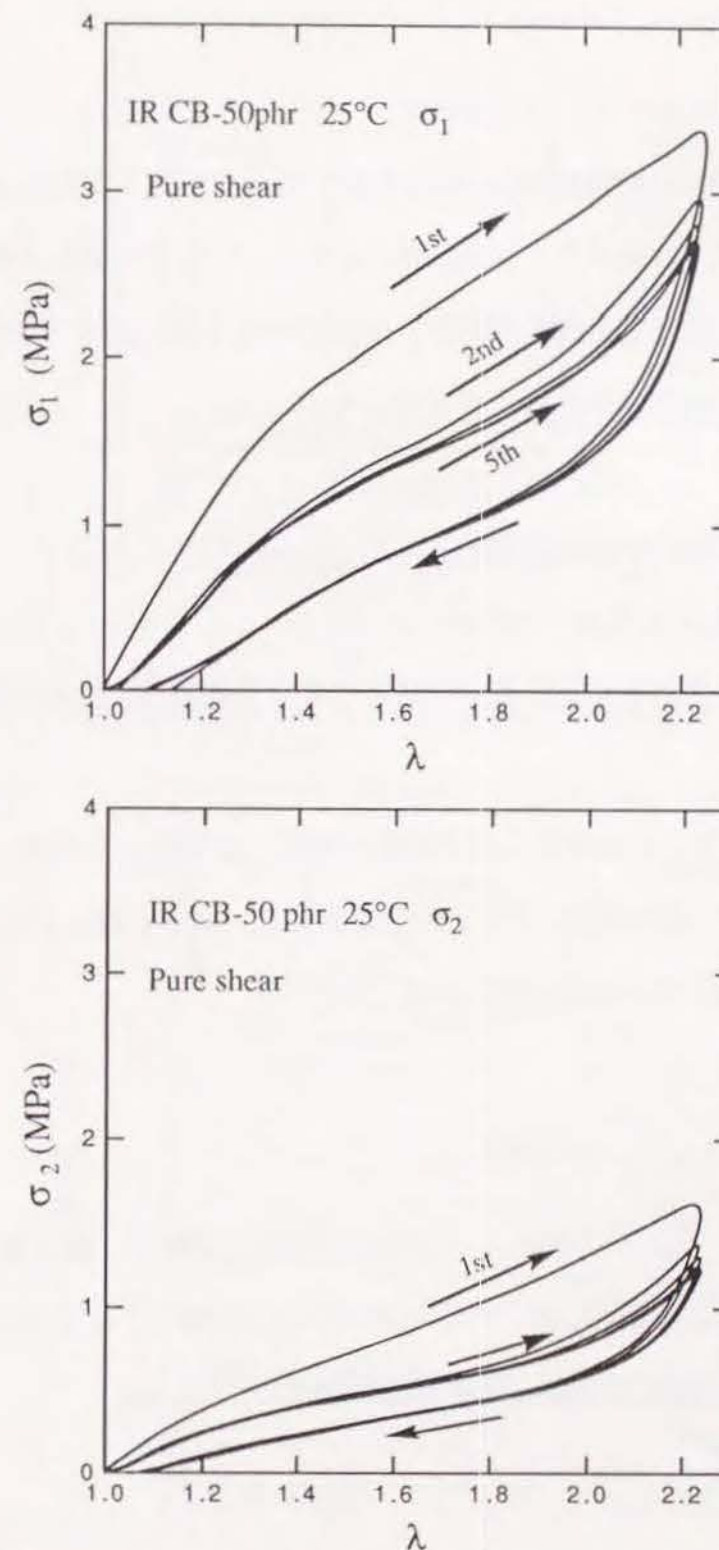


Fig. 7.1 The biaxial(pure shear) extension curves of the carbonblack reinforced rubber under the constant rate of strain, 0.5/min, 25°C



### 7.3.4 変形ヒステリシスについて

W関数の計算には伸張過程の特性を用いた。もちろん変形回復過程を用いて計算すればWのヒステリシス特性が求まる。しかしW関数の関数形の特徴はいずれの過程でも類似であり、関数形の表示法に関する議論を扱う本論文では伸張過程のみを扱うことにした。

## 7.4 結果とW関数の近似関数

### 7.4.1 単純な近似関数

始めに図7.3に25°Cにおけるカーボンブラック補強ゴム試料の実測のW関数を示す。

カーボンブラック補強ゴムのW関数として、近似度はやや低い関数形が単純で使い易い近似関数(7.6)式を提案する。温度を固定したとき

$$W(I_1, I_2) = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + \gamma(I_1) \quad (7.6)$$

ただし

$$\gamma(I_1) = C_4(I_1 - 3) + \frac{C_3}{N+1} (I_1 - 3)^{N+1} \quad (7.7)$$

$C_1, C_2, C_3, C_4, N$ は定数。 $C_1$ は温度に敏感な定数で、他は敏感でない。しかしいま温度を固定した一つの状態での近似関数として(7.6)式の右辺第一項と(7.7)式の $\gamma$ 関数の第一項をまとめ次のようにした。

$$C_1 + C_4 = C_5 \quad (7.8)$$

そして

$$W(I_1, I_2) = C_5(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + \frac{C_3}{N+1} (I_1 - 3)^{N+1} \quad (7.9)$$

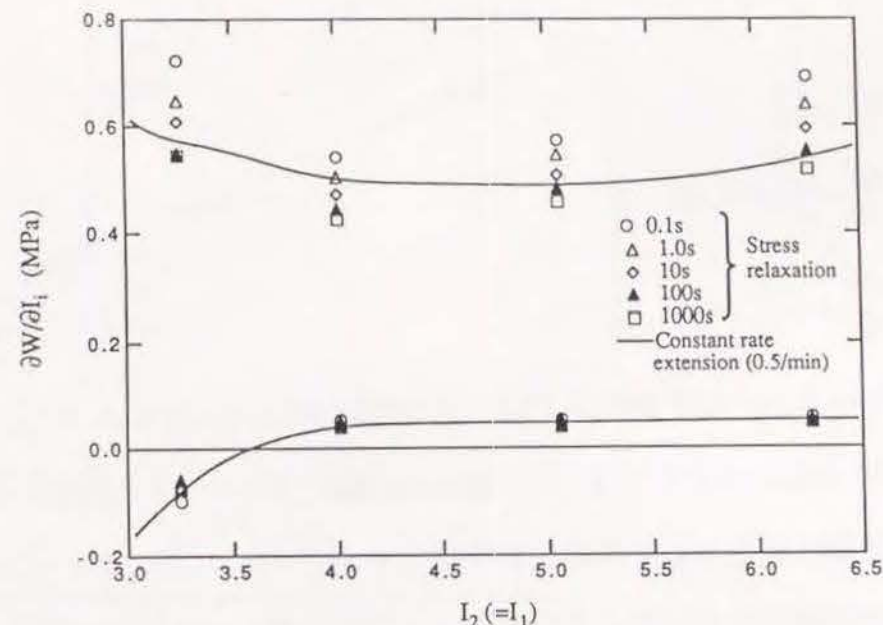


Fig.7.2 Derivatives of W function by the isochronal data of stress relaxation and by the constant rate extension are compared.

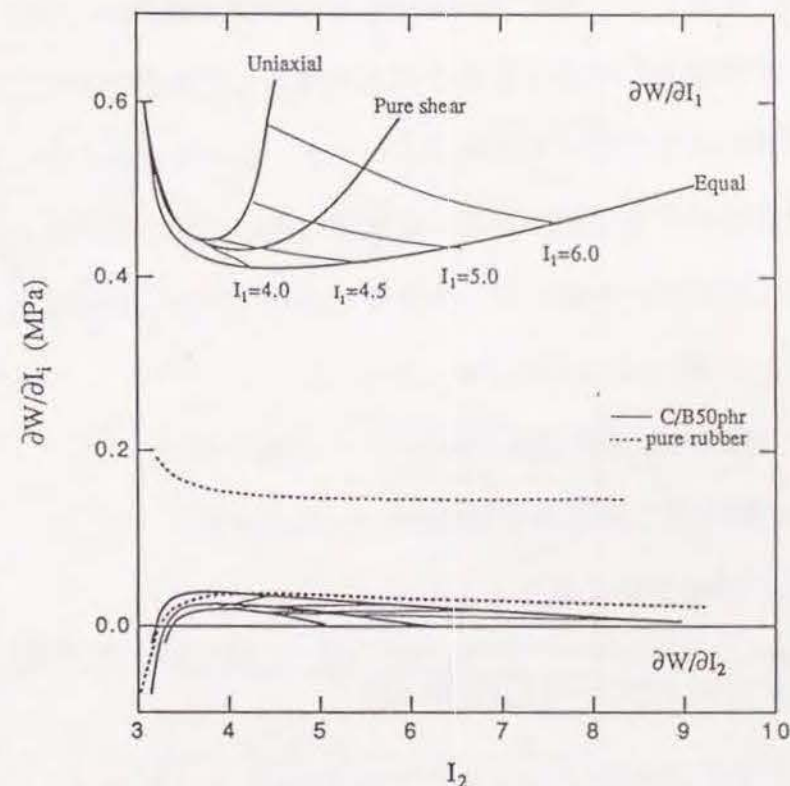


Fig.7.3  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  against  $I_1$  and  $I_2$  for carbon-black reinforced rubber. These functions of the pure rubber used for the C/B reinforced rubber are shown by broken lines for pure shear deformation.

従って

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = C_5 + C_3(I_1 - 3)^N, \quad (7.10)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = C_2. \quad (7.11)$$

を得る。この関数形は(7.2)式の関数形で $\beta_0(I_1, I_2)$ を $C_5(I_1 - 3)$ としている。図7.3に見られるように純ゴムに対して補強により $\partial W / \partial I_1$ が変形の増大と共に急激に値を上方に増加させるが、これは(7.9)式の $i$ 項において $(I_1 - 3)$ の $(N+1)$ 次式で表されている。(7.9)式の4つの定数の決定はすでに述べられた理由により一軸拘束二軸変形上での $\partial W / \partial I_1$ ,  $\partial W / \partial I_2$ に近似させることで行なった。すなわち一軸拘束二軸変形での特性は図7.3からわかるように他の変形の中央部分に位置しており代表特性として適当であることがわかる。この程度の近似でも一軸試験からパラメーターを求めるのに比べれば $W$ 関数の精度は後でも点検するように非常に高い。4つのパラメータは次のようにして求めた。一軸拘束二軸伸長での $\partial W / \partial I_1$ ,  $\partial W / \partial I_2$ を求め、これを $I_2$ に対して図7.3のようにプロットし、

$$C_5 = \text{一軸拘束二軸伸長下での } \partial W / \partial I_1 \text{ の極小値.} \quad (7.12)$$

$$C_2 = \text{一軸拘束二軸伸長下での } \partial W / \partial I_2 \text{ の極大値.} \quad (7.13)$$

(7.10) 式を変形すると

$$\log\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} - C_5\right) = \log C_3 + N \log(I_1 - 3). \quad (7.14)$$

図7.4に示すように $(I_1 - 3)$ に対して $\log(\partial W / \partial I_1 - C_5)$ をプロットするとその傾きより $N$ が、切片より $C_3$ が求まる。その結果、各定数は図7.3の一軸拘束二

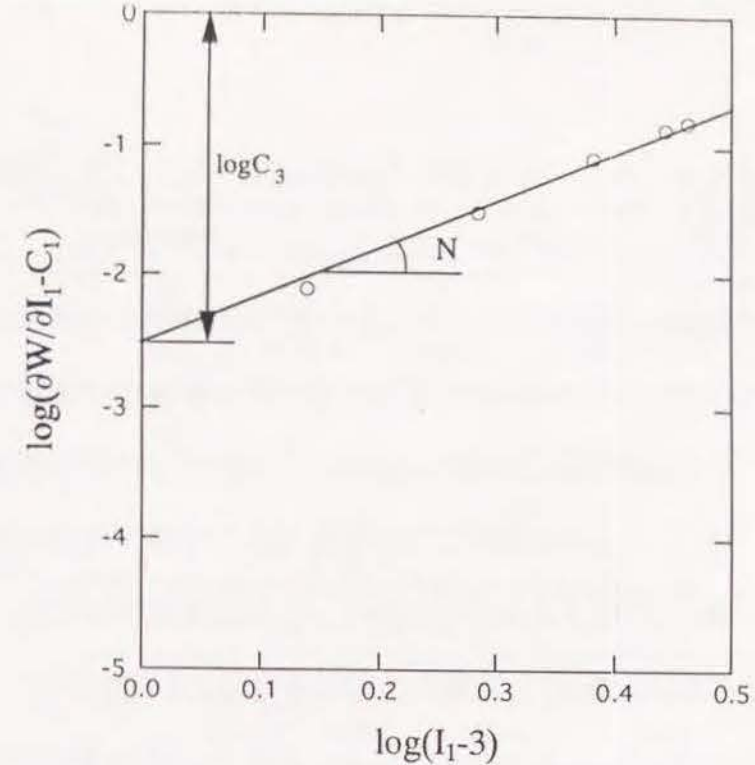


Fig.7.4 Plot of  $\log(\partial W / \partial I_1 - C_5)$  against  $(I_1 - 3)$  from experiment in pure shear.

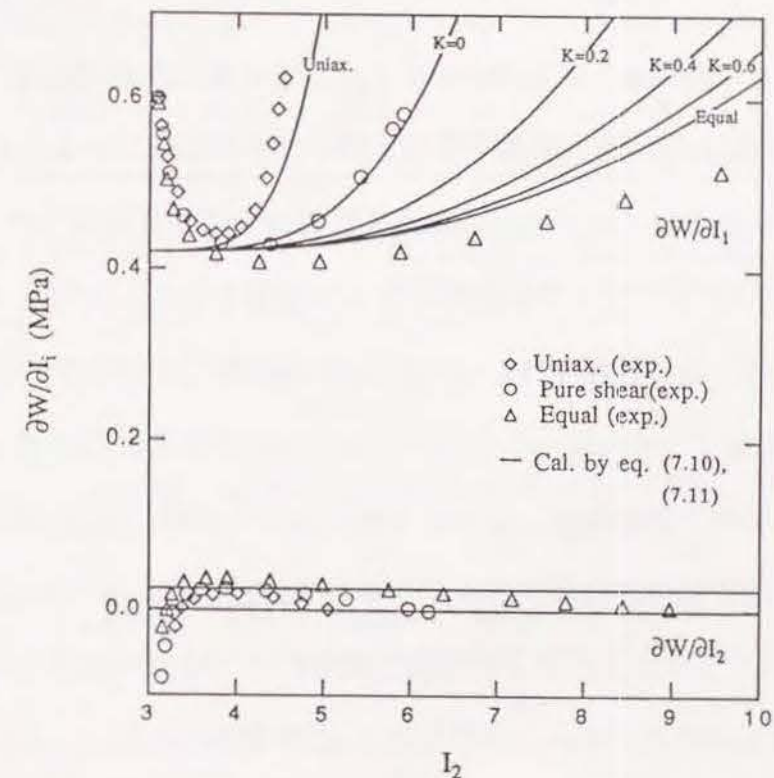


Fig. 7.5  $\partial W / \partial I_1$  and  $\partial W / \partial I_2$  against  $I_2$  as a parameter of  $K$ . Experimental results are compared with the calculated results using eq.(7.10),(7.11).



Table 7.1 The constants for the simpler approximation eq.(7.9)  
(MJm<sup>-2</sup>)

C <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	N
0.42	0.025	0.0044	3.3

Table 7.2 The constants for the higher approximation eq.(7.15)  
(MJm<sup>-2</sup>)

C <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	n
0.42	0.025	0.0044	4.3

		m (MJm <sup>-2</sup> )			mean
I <sub>1</sub> =4.0		4.5	5.0	6.0	
I	0.80	1.05	1.06	1.10	1.0
II	0.78	1.01	1.06	1.10	
III	0.75	1.03	1.08	1.12	

I: Solved by using eq.(21) and (22)  
 II: Solved by using eq.(22) and (23)  
 III: Solved by using eq.(21) and (23)

Table 7.3 The constants for the correct approximation (MJm<sup>-2</sup>)

C <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	n	m
.042	0.025	0.0044	4.6	1.3

軸変形に対して表7.1に示すように求まる。これら定数を近似関数(7.9)式に代入し、 $\partial W / \partial I_1$ ,  $\partial W / \partial I_2$ を求めて全二軸変形のそれらの値を計算し、実測と比較したのが図7.5である。ただし実測値は一軸拘束二軸変形と、2つの境界変形である一軸および均等二軸変形について示してある。これら境界変形での $\partial W / \partial I_1$ は、その他の一般の二軸実験値からの外挿によって推定した。実測で観察される変形のごく初期の $\partial W / \partial I_1$ ,  $\partial W / \partial I_2$ の急激な変化をこの近似関数は近似していない。しかし松田ら<sup>1)</sup>の純ゴムによる研究から $\partial W / \partial I_1$ と $\partial W / \partial I_2$ の和の値はこの変形の急激な領域でもほぼ一定値になることが明かになっており、応力の計算には $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ が1に近いときには、この和の値が応力に関係するためこの近似関数でも応力計算には大きな誤差は生じない。

この近似関数は基本変形としての一軸拘束二軸変形 ( $K=0$ ) において合致するように近似させているが一軸、均等二軸の両極端変形様式での $\partial W / \partial I_1$ の推定に若干の誤差の出るのは当然としても比較的誤差は小さい。これは(7.2)式に示す関数形の妥当性を示すものであろう。この近似関数形を用いてこれら二軸変形様式の応力-ひずみ曲線を描くと図7.6のようになり、均等二軸変形で誤差が生じていることがわかる。誤差の原因として補強効果を示す $\gamma$ 項は(7.7)式で示すよりも、複雑な形であるためである。すなわち $\gamma$ 項は $I_1$ のみの関数ではなく $I_2$ の効果も幾らか含まれていることによる誤差と思われるが、この単純近似式でも実用上はかなりの精度があり $\lambda_1 \leq 1.7$ ,  $\lambda_2 \leq 1.7$ の範囲では $\lambda_i$ を与えての応力の計算誤差は5%以内になる。しかしそれ以上では主として均等二軸の場合において誤差が増す。

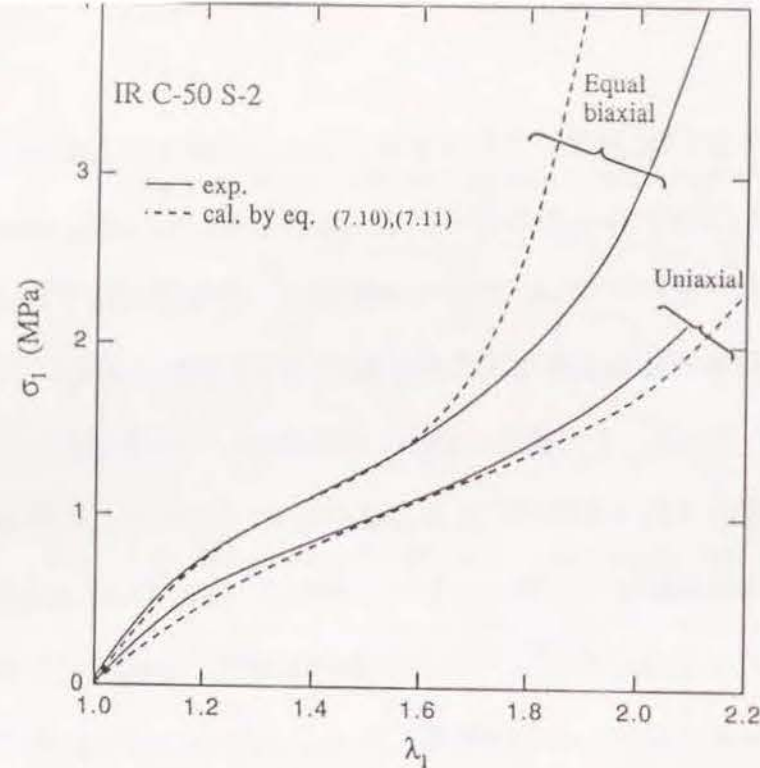


Fig. 7.6 Biaxial stress-strain curves of IR C-50. These experimental results are compared with the calculated results based on eq. (7.10), (7.11).

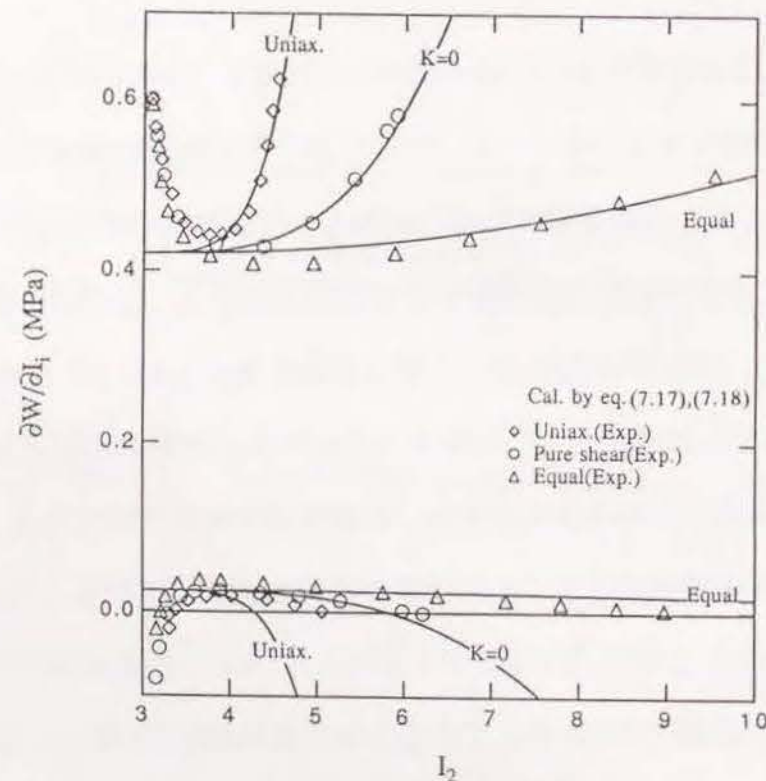


Fig. 7.7 Solid lines are  $\partial W/\partial I_1$  function based on the higher approximation equation. The experimental values for  $\partial W/\partial I_1$  and  $\partial W/\partial I_2$  are plotted by the symbols such as  $\diamond$ :uniaxial,  $\circ$ :pure shear and  $\Delta$ :equal biaxial.

#### 7.4.2 近似度の高い近似関数

さらに近似度の高い第2次近似関数を得るためには一軸拘束二軸変形だけではなく、全  $I_1, I_2$  領域にわたる二軸変形実験による応力-ひずみ特性の測定データを用いて近似する必要がある。誤差の主な原因は  $\gamma$  項が  $I_1$  のみの関数ではなく  $I_2$  の効果も幾らか含まれていることにあるので(7.9)式の第3項のみを改良し  $I_1$  のみの関数ではなく(7.15)式のように  $I_1$  と  $I_2$  の関数とした。しかしパラメーターの決定を容易にするために一軸拘束二軸変形のみを用いた単純な近似である(7.9)式により求めた  $C_1, C_2, C_3, N$  はそのまま用い、二軸均等及び一軸変形様式の実測値を用いて新しく付け加えた補正定数  $m$  を決定した。近似関数は次式で示され第3項以下は  $\gamma$  関数を示す。

$$W(I_1, I_2) = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_1 - 3) + \frac{C_3}{n+1}(I_1 - 3)^{n+1}(I_2 - 3)^{-m}. \quad (7.15)$$

前と同様、 $C_1 + C_3 = C_5$  として

$$W(I_1, I_2) = C_5(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + \frac{C_3}{n+1}(I_1 - 3)^{n+1}(I_2 - 3)^{-m}. \quad (7.16)$$

これより

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = C_5 + C_3(I_1 - 3)^n(I_2 - 3)^{-m}. \quad (7.17)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = C_2 - \frac{mC_3}{n+1}(I_1 - 3)^{n+1}(I_2 - 3)^{-m-1}. \quad (7.18)$$

ここで一軸拘束二軸変形の場合には  $I_1 = I_2$  の条件を満たすので(7.17)、

(7.18)式はそれぞれ

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = C_5 + C_3(I_1 - 3)^N. \quad (7.19)$$



$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = C_2 - \frac{mC_3}{n+1} (I_1 - 3)^N \quad (7.20)$$

ただし

$$N = n + m \quad (7.21)$$

定数  $m$  の求め方について述べる。図7.3において、等  $I_1$  線上で一軸変形、一軸拘束二軸変形、均等二軸変形の  $\partial W / \partial I_1$  の値をそれぞれ  $[\partial W / \partial I_1]_u$ 、 $[\partial W / \partial I_1]_p$ 、 $[\partial W / \partial I_1]_{eq}$ 、この  $I_1$  に対する一軸変形、一軸拘束二軸変形、均等二軸変形の3つの変形の各  $I_2$  値をそれぞれ  $[I_2]_u$ 、 $[I_2]_p$ 、 $[I_2]_{eq}$  とする。たとえば  $I_1=5$  の場合  $[I_2]_u=4.25$ 、 $[I_2]_p=5.0$ 、 $[I_2]_{eq}=6.66$  である。(7.17)式を変形して

$$\log([\frac{\partial W}{\partial I_1}]_u - C_5) = n \log(I_1 - 3) - m \log([I_2]_u - 3) + \log C_3 \quad (7.22)$$

$$\log([\frac{\partial W}{\partial I_1}]_p - C_5) = n \log(I_1 - 3) - m \log([I_2]_p - 3) + \log C_3 \quad (7.23)$$

$$\log([\frac{\partial W}{\partial I_1}]_{eq} - C_5) = n \log(I_1 - 3) - m \log([I_2]_{eq} - 3) + \log C_3 \quad (7.24)$$

この3式は等  $I_1$  ライン上の値を用いているので  $I_1$  は等しい。これら3つの式のいずれか2つを用いて  $m$  が求められる。2つの選び方に3組あるので3つの  $m$  が得られる。また  $I_1=4, 4.5, 5, 6$  の各場合についての  $m$  を計算すると  $m$  について12個の解がもとまりこれらは互いに異なるが狭い範囲に分布する。そこでそれらの平均を  $m$  値とする。カーボンブラック50phr添加の例では0.8~1.1程度にばらつくが平均を取ると1.0になった。

(7.14)式より  $N$  が分かっているので、ここで求めた  $m$  を(7.21)式に代入し  $n$

を得ることができる。以上のようにして求めた高近似式の各定数を表7.2に示す。

次に  $W$  関数の実測値(記号)と高近似関数を計算した計算値(実線)を図7.7に示す。またこの近似関数をもとに二軸変形での計算より求めた応力値(実線)と実測の応力値(丸印)をいろいろな伸長比  $\lambda_1, \lambda_2$  の組み合わせについて比較したのが図7.8(a)、(b)である。近似度は高く図7.8の変形範囲内では誤差は平均して約4%で、工業的応用上ほとんど問題はないと考えられる。この近似関数の各パラメーターは  $C_2$  を除いてはすべて  $\partial W / \partial I_1$  での実測値を用いて求めたにもかかわらず、 $\partial W / \partial I_2$  も良く近似することは、前述のように(7.2)式の関数形が複合系のゴムの  $W$  関数の特性を良く表している証拠となる。

#### 7.4.3 一軸拘束二軸変形および一軸伸長特性のデータのみで近似式を推定する簡易法

先に述べたようにカーボンブラック補強ゴムの場合、修正式である(7.15)式の定数  $m$  を求めるのに一軸拘束二軸変形特性に加えてさら一般の二軸伸長実験が必要である。しかし一般二軸伸長応力測定は一般二軸伸長試験機が必要で手間もかかる。そこで一般二軸伸長測定を省いて、比較的实验が容易で装置も簡単な一軸拘束二軸測定と一軸伸長特性だけを用いて、(7.15)式の全定数を求める方法について検討する。第2次近似関数の  $\partial W / \partial I_1$ 、 $\partial W / \partial I_2$  を  $m$  または  $n$  が未定のまま一軸伸長応力-ひずみの関係式に代入し、 $m$  または  $n$  の適当な値 ( $N$  がわかっているので  $n, m$  いずれかで

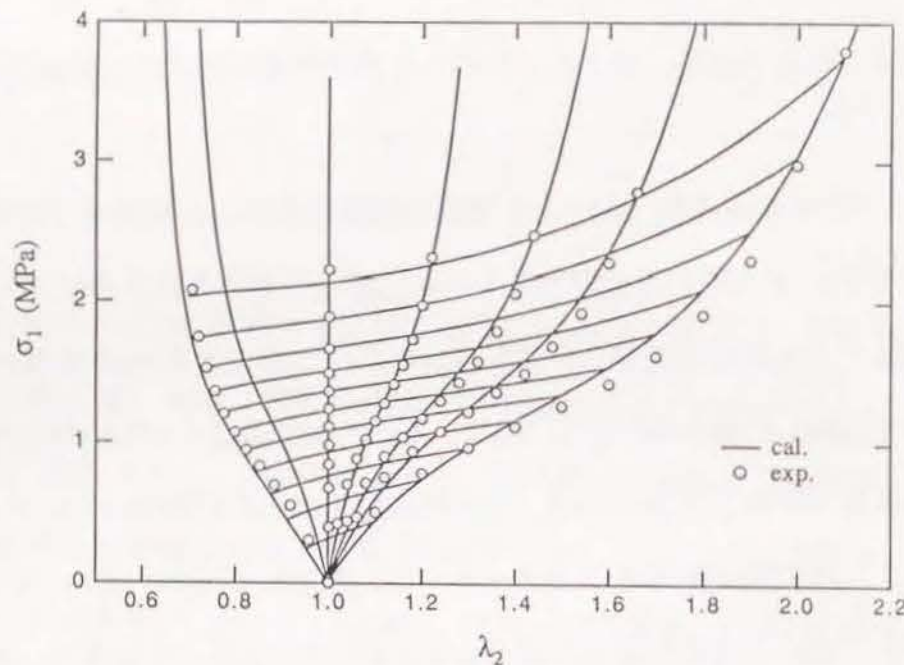


Fig. 7.8(a) Stress  $\sigma_1$  as a function of the principal stretch ratios  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

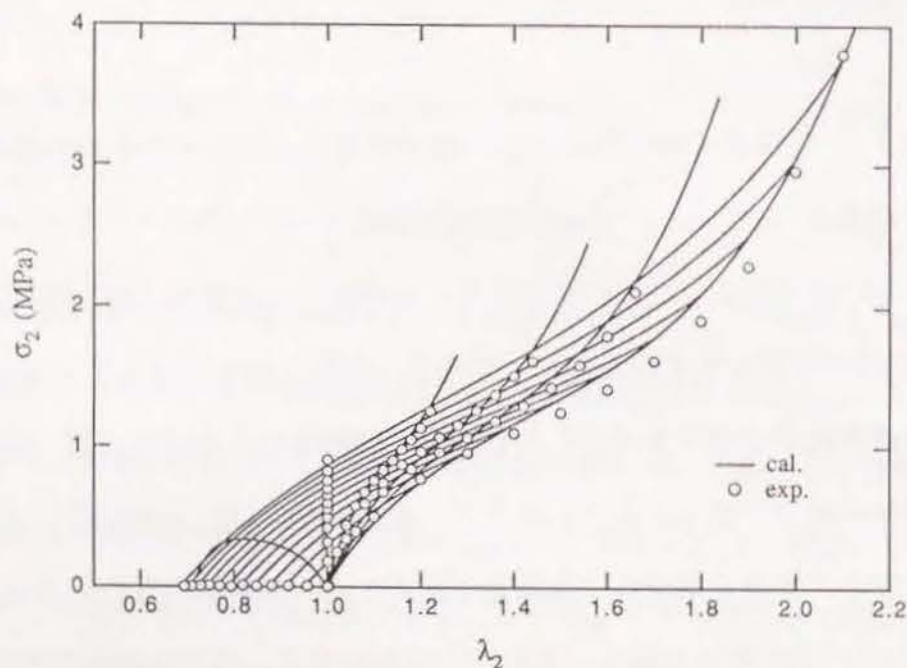


Fig. 7.8(b) Stress  $\sigma_2$  as a function of the principal stretch ratios  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

よい) を用いて応力を計算し、一軸伸長実測値のそれとの誤差が最小になるようにしてその値を探る方法である。手順を以下に示す。

一軸伸長応力  $\sigma_u$  は伸長比を  $\lambda_1$  として

$$\sigma_u = 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial W}{\partial I_2}\right). \quad (7.25)$$

この式に第2次近似関数(7.17)、(7.18)を代入すると次のようになる。

$$\sigma_u = 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)\left(C_5 + C_3(I_1 - 3)^n(I_2 - 3)^{-m} + \frac{C_2 - \frac{mC_3}{n+1}(I_1 - 3)^{n+1}(I_2 - 3)^{-m-1}}{\lambda_1}\right) \quad (7.26)$$

$C_2, C_3, C_5, N(=n-m)$  は(7.9)式により求めた値をそのまま用い、(7.26)式の  $\sigma_u$  と実測の一軸伸張応力値  $\hat{\sigma}_u$  の差  $\Delta\sigma (= \sigma_u - \hat{\sigma}_u)$  が変形の比較的大きな  $\lambda_1$  で最小になるように  $n$  または  $m$  を調整する。その結果、表7.3に示すように  $N=3.3$  を用いて  $n=4.6, m=1.3$  となる。

一方、均等二軸伸長も含めた二軸変形実験では  $n=4.3, m=1.0$  となり、そのずれは小さい。この結果を(7.16)式に代入して他の近似方法も含め一軸伸長と均等二軸伸長での応力-ひずみ曲線を比較した結果が図7.9で、この簡易法によっても第2次近似式が精度よく求まる。

## 7.5 考察

### 7.5.1 それぞれの近似式の近似能力



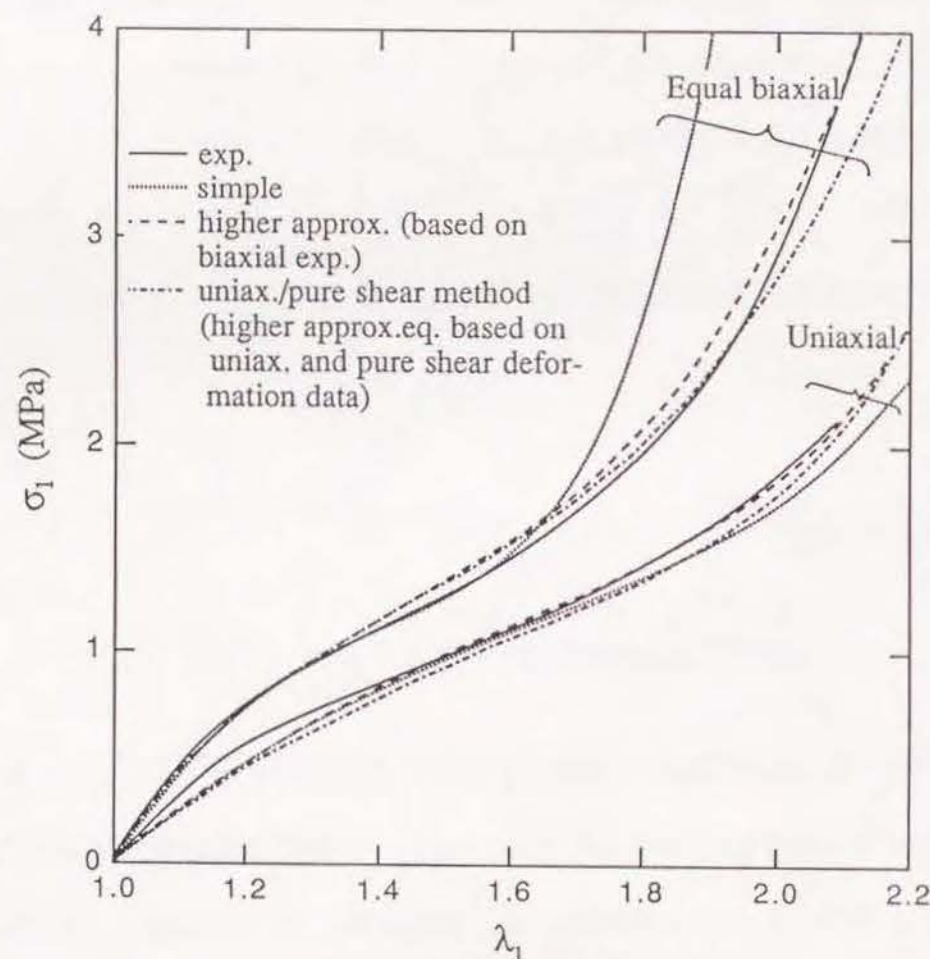


Fig. 7.9 Comparison of approximation ability of the three methods for estimating W function for uniaxial and equal biaxial deformations.

各近似式の応力の計算値と実測値のずれを数値化するために伸長比 $\lambda_1$ が1.2、1.4、1.6、1.8、2.0の各点で

$$\left| \frac{\text{計算値} - \text{実測値}}{\text{実測値}} \right| \times 100 = \text{誤差 (\%)} \quad (7.27)$$

を計算し平均した平均誤差を表7.4に示す。ここに一軸伸長実験のみによるMoony-Rivlinプロット法の場合も追加した。精度は予想されるとおり高近似式が一番良く、続いて一軸拘束二軸変形および一軸変形を用いる推定近似、そして単純な近似式(7.6)の順である。Moony-Rivlinプロット法はその基礎となっている一軸伸長を除けば極端に悪い。一軸伸長に関しては単純な近似式でも精度がよく、高近似式と大きな差はない。一方もう一つの周辺変形である均等二軸変形では単純近似式も伸長比が1.7までは誤差5%以内であり良い近似を示す。しかし高伸長域では、予測誤差が比較的大きくなる。

これらを総合すると理想は均等二軸変形も含めた実験から得られる高近似式であるが、均等二軸実験ができない場合は、一軸拘束二軸変形と一軸伸長特性を用いる簡易方式も近似度は高く、実用上は前者とほとんど同じになる。近似度が最も低い単純式でも、Moony-Rivlinプロット法に比較すると格段に近似度は高く、この単純式は、その単純さの故に実用性をもっている。

## 7.5.2 補強効果としての $\gamma$ 関数の推定

Table 7.4 The average error of the approximation (%)  
(Difference between experimental and calculated values in %)

deformations		Uniaxial	Pure shear	Equal
approximation method	The simple func.	5.0	4.7	20.6
	The higher approximation func.	4.4	1.5	5.9
	The pure shear/uniaxial method	3.0	2.0	7.1
	Moony-Rivlin method	11.8	76.5	97.0

Table 7.5 Comparison between W values of pure rubber and the reinforcement effect shown by  $\gamma(I_1)$  under pure shear deformation

$\lambda_1$	$I_1 (=I_2)$	W (MJm <sup>-3</sup> )	
		$W_p(I_1, I_2)$	$\gamma(I_1)$
1.2	3.1344	0.025	0.035
1.6	3.951	0.176	0.248
1.9	4.887	0.349	0.506
2.2	6.047	0.564	0.915
2.5	7.410	0.816	1.75
2.8	8.968	1.10	3.77
3.1	10.714	1.43	8.69

近似式と実測のW関数を比較し、補強効果である $\gamma$ 項の抽出を行なってみた。(7.6)式第一項の $C_1$ には純ゴムによる寄与と補強による寄与が含まれているが、(7.8)式の $C_1 + C_2 = C_3$ において $C_1$ に純ゴムの値0.16を用いると $C_3$ は0.26になる。すなわち単純式によると

$$W(I_1, I_2) = W_p(I_1, I_2) + \gamma(I_1). \quad (7.28)$$

$$W_p: \text{純ゴムのW関数で単純式では } C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3). \quad (7.29)$$

$\gamma(I_1)$ : カーボンブラックによる補強項は

$$C_4(I_1 - 3) + \frac{C_3}{N+1} (I_1 - 3)^{N+1} \quad (7.7)$$

となる。たとえば一軸拘束二軸変形下でこれらの値を比較すると表7.5のようになりカーボンブラックによる補強効果は純ゴムのW関数値の約1.5倍になることがわかる。

さらに精密な $\gamma$ 関数の分離には $\bar{I}_1$ 、 $\bar{I}_2$ の推定が必要になるが引き続き検討を進めたい。

$\gamma$ 項中の定数は補強メカニズムの解明にとって重要である。川端らはカーボンブラック補強ゴムの補強効果はカーボンブラックアグリゲート間にゴム分子鎖束の高次ネットワークが形成され、これがエネルギー弾性を示して $\gamma$ 項を生むと提案している。これを基に検討すると(7.7)式の、 $\gamma$ 項の第一項は形成される分子鎖束の伸長に対応する。第二項はゴムが未変形の状態下で分子鎖束が補強粒子によりどの程度初期緊張させられているかに支配されると思われる。緊張されている割合が多いほど分子鎖の伸び切り効果が早く現われ、ひずみエネルギーの増大を比較的低い変形時で引き起こす



効果を示す。このように、 $\nu$ 項中の各定数をカーボンプラックの添加量、架橋剤の量、補強粒子の補強の度合い、Mullins効果等との関係について検討していくことによりさらに補強効果が明瞭になることが期待される。

### 7.5.3 Moony-Rivlinプロットによる $C_1$ , $C_2$ との比較

すでに川端<sup>9)~11)</sup>らは純ゴムの二軸変形挙動を一軸伸長特性を用い、Moony-Rivlinプロットから導かれる  $C_1$ ,  $C_2$  により記述することからもたらされる大きな誤差について指摘してきた。この傾向はカーボンプラックで補強したゴムでは  $W$  関数形の複雑さのため問題はもっと複雑になる。実測の一軸伸長の応力-ひずみ曲線から Moony-Rivlinプロットを行い、縦軸の切片とプロットの傾きより  $C_1$  と  $C_2$  を求めた (図7.10(a))。Moony-Rivlinプロットでは図に示すように応力の立ち上がりとともにプロットは直線から外れるため、立ち上がりをもつ部分をこのプロットから近似することは不可能で、 $\lambda \leq 1.4$  の比較的変形の小さい領域で求めた  $C_1$ ,  $C_2$  は

$$C_1 = \frac{\partial W}{\partial I_1} = 0.028 \quad C_2 = \frac{\partial W}{\partial I_2} = 0.594 \quad (7.30)$$

この値を用いて二軸変形下での応力-ひずみ特性を計算し、近似計算と実測を比較したのが図7.10(b)である。一軸変形ではこの変形で  $C_1$ ,  $C_2$  を導出したのであるから当然近似度は高い。しかし一軸拘束二軸変形では実測とはかなり外れ、同様に均等二軸変形でも非常に大きく外れる。カーボンプラック補強ゴムにおいては Moony-Rivlinプロットによって二軸応力-ひずみ挙動を近似することは不可能であることは川端が指摘した結果と一致する。

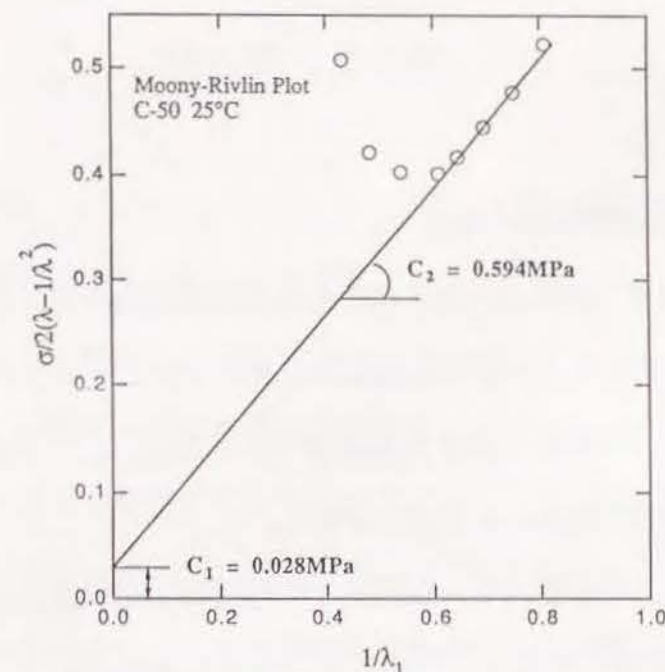


Fig. 7.10(a) Moony-Rivlin plot of uniaxial extension data for IR/carbon black 50phr at 25°C.

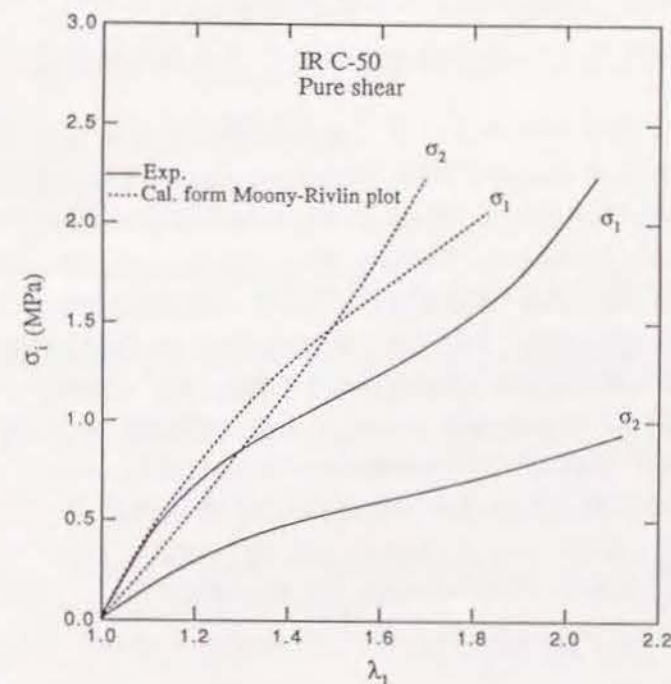


Fig. 7.10(b)

Stress-strain curves of IR C-50 Uniaxial, experimental results are compared with the calculated results from Moony-Rivlin plot.

## 7.6 結論

次のことが明らかになった。

- 1) 一軸拘束二軸変形の値を用いた単純な近似関数でカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数をよく表すことができる。
- 2) 一般の二軸変形実験より補強項である $\gamma$ 項を $I_1, I_2$ の関数で記述する第二次近似式は精度を大きく向上させる。
- 3) この第二次近似式を一軸伸長と一軸拘束二軸伸長との2つの変形様式のみによる実験で推定する簡易方式も有用で精度は高い。
- 4) カーボンブラック補強ゴムにおいてもMooney-Rivlinプロットによるパラメーターは二軸変形を正しく記述できない。

## 文献

- 1) Kawabata, S., Matsuda, M., Tei, K.: *Macromolecules*, 14, 154 (1981)
- 2) Matsuda, M., Kawabata, S., Kawai, H.: *Macromolecules*, 14, 1688 (1981)
- 3) Matsuda, M., Kawabata, S., Kawai, H.: *Macromolecules*, 15, 160 (1982)
- 4) 川端季雄、松田雅敏：第28期材料学会年次大会講演前刷(1979)
- 5) 後藤和也、宮里亮次、川端季雄：第34回レオロジー討論会講演要旨集、18 (1986)
- 6) 川端季雄：第14回繊維工学研究討論会予稿集、14、1 (1985)
- 7) 川端季雄：第一回ゴム技術シンポジウム講演要旨集、83 (1985)
- 8) Kawabata, S.: *Proceedings IUPAC MACRO 82 July* (1982)
- 9) Kawabata, S., Kawai, H.: *Adv. Polym. Sci.*, 24, 89 (1977)
- 10) 川端季雄：日本レオロジー学会誌、12、69 (1984)
- 11) 川端季雄：日本レオロジー学会誌、7、95 (1979)

この研究は川端、大山らによるカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数についての得られた関数形

$$W = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) + \gamma(I_1) \quad (8.1)$$

の補強項である $\gamma$ 関数をさらに詳細に検討することで、カーボンブラックによる補強メカニズムを解明することにある。

第三章ではポリイソプレンゴム(IR)とスチレン-ブタジエンゴム(SBR)というゴム弾性的性格の強いゴムと粘弾性的性格の強い2種類のゴムについてそのひずみエネルギー密度関数を測定した結果、ゴムの種類に関係なく(8.1)式が成り立つことが分かった。即ち、カーボンブラックで補強することにより純ゴムの性質はそのまま保たれ、補強効果は主に温度に依存しないエネルギー弾性項によって支配される。またこのエネルギー項は $I_1$ のみの関数形になる。

ところでカーボンブラックが添加されることにより全体に占めるゴムの体積分率は実際には減少しているので見掛け上(8.1)式の温度 $T$ の比例定数 $C$ はカーボンブラックの添加量が増えるにつれて減少していくと考えられるが、詳細に検討してみるとそうではなく、ほとんど変わらないか僅かに逆に増大している。これはカーボンブラックが架橋点として働くことによる架橋密度の見掛け上の増大効果がゴムの体積分率の低下を相殺していると考えられる。

第四章では(8.1)式の $\gamma$ 項がエネルギー弾性であり、 $I_1$ の関数であること



から、カーボンブラックの添加によってカーボンブラックアグリゲート間を結ぶかなり緊張してかつ分子運動が拘束された分子鎖束の高次ネットワークの存在を確認するために、弾性体のエレメントからなるランダムネットワーク構造モデル理論を用いて、上記高次ネットワーク構造がゴム中に存在すると仮定して計算したひずみエネルギー密度関数と実際のカーボンブラック補強ゴムのそれを比較検討した。その結果両者の間には高い類似性が見られた。ひずみエネルギーにおいて高次ネットワークのそれが占める割合はカーボンブラックが50phr添加された場合では約0.2と推定される(これはカーボンブラック50phr添加時のその体積分率とほぼ同じである)。

第五章は第四章でモデル計算により弾性体エレメントからなる高次ネットワークの存在を確認したのに対し、ゴム分子鎖がかなり緊張した状態では、ゴムのエントロピー弾性的性質は低下し、エネルギー弾性的特性が支配的になることを純ゴムを用いた高伸張下での二軸伸張測定により確かめた。この測定は新しく試作された一軸拘束二軸変形専用測定機により可能になった。その結果 $\partial W/\partial I_1$ は $I_1$ が25以下ではこれまでの純ゴムの結果と同様に温度に比例するが、それ以上の伸張では徐々に温度依存性が減少し始め、 $I_1$ が40付近ではほとんど温度依存性がなくなった。さらにひずみの増大に伴うひずみエネルギーの増大を求めたところ、 $I_1$ が30付近からエントロピー弾性項が増加せず、エネルギー弾性項が急激に増大し始める。そのため弾性の温度依存性がなくなったようになる。以上の基礎的実験結果からカーボンブラック補強ゴムにおけるエネルギー弾性発現の機構として、2つ以上のカーボンブラックアグリゲートにゴム分子鎖が捉えられることにより、

こうした分子がそのアグリゲート間でガウス鎖とは違って、バルクなゴムが未伸張でも高伸張された状態に対応するエネルギー弾性を発現させるものと考えられる。

第六章では純ゴムの強度が補強によっていかに変化するかを実験的に調べた。そして純ゴムで提案された最大ひずみ破壊説がカーボンブラック補強ゴムでも成り立つかどうかの詳しい検証を行った結果、補強系でも最大ひずみ破壊説が成り立つことが分かった。しかし破断ひずみには補強の効果はなく純ゴムの場合とほぼ同じで、一方破断応力は補強により $\partial W/\partial I_1$ 成分が著しく増加する結果として、二軸伸張強度が高められることが明確になった。

第七章ではカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数を応力解析などの工業的応用のためにこの関数の単純な近似式、近似度の高い近似式、一軸拘束二軸伸張と一軸伸張を用いた近似式の3種類について提案した。その結果単純な近似式でもカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数をよく表すことができた。しかし高伸張側では実測との間にずれが生じる。このずれを補うためには一軸伸張と一軸拘束二軸伸張を用いた簡単な補正で改善できた。また従来から用いられているMooney-Rivlinプロットによる $C_1$ 、 $C_2$ では二軸変形を正確に記述できないことを指摘した。



## 謝 辞

本論文は1986～1990年までの間、筆者が京都大学大学院工学研究科博士課程での研究をまとめたものである。本論文を作成するにあたり、数々の指針と御教示、ご指導を賜った京都大学工学部教授、川端季雄博士に衷心より感謝の意を表します。

また本研究の遂行にあたり数多くの御協力を戴いた京都大学高分子化学教室川端研究室の皆様に厚く感謝いたします。特に実験に種々御協力を戴いた当時大学院生の中村裕信氏、後藤和也氏、有沢治幸氏、竹内祐二氏、北脇秀亮氏、現在大学院修士課程の吉田修一氏に心から感謝いたします。

## 研究発表

- 1) S.Kawabata, S.Kitawaki, H.Arisawa, Y.Yamashita and X.Guo, "Deformation Mechanism and Microstructure of Thermoplastic Elastomer Estimated on the Basis of its Mechanical Behavior under Finite Deformation", J.Applied Polym. Sci., Applied Polymer Symposium 50, 245-259 (1992)
- 2) 山下義裕、川端季雄、"補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の近似式"、日本ゴム協会誌、65、517 (1992)
- 3) 山下義裕、北脇秀亮、川端季雄、"カーボンブラックによるゴムの補強に関する研究 (I)"、第36回高分子学会年次大会にて発表、Polymer Preprints Japan、36、No.4、1142 (1987)
- 4) 山下義裕、川端季雄、"カーボンブラックによるゴムの補強に関する研究 (II)"、第37回高分子学会年次大会にて発表、Polymer Preprints Japan、37、No.4、963 (1988)
- 5) 山下義裕、竹内祐二、川端季雄、"ゴムの二軸伸張強度におけるカーボンブラック補強の効果"、第38回高分子討論会にて発表、Polymer Preprints Japan、38、No.10、3524 (1989)
- 6) 田中裕之、山下義裕、竹内祐二、川端季雄、"一軸、二軸および三軸応力下で見た補強ゴムの強度とその補強機構の研究"、第39回高分子学会年次大会にて発表、Polymer Preprints Japan、39、No.4、1189 (1990)
- 7) 山下義裕、川端季雄、"カーボンブラックによるゴムの補強に関する研究 (III)"、第39回高分子学会年次大会にて発表、Polymer Preprints Japan、39、No.4、1190 (1990)
- 8) 川端季雄、山下義裕、後藤和也、"カーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の近似式"、第一回エラストマー討論会にて発表、第1回エラストマー討論会講演要旨集、25 (1987)
- 9) 山下義裕、川端季雄、"補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の近似式"、第60回日本ゴム協会通常総会にて発表、第40回日本ゴム協会優秀報文賞受賞講演要旨集 (1993)
- 10) S.Kawabata, H.Ohyama and Y.Yamashita, "A Modeling of the Mechanism of Carbon-black Reinforcement of Vulcanized Rubber",



Rubber Chemistry and Technology に投稿中

- 11) Y.Yamashita、S.Kawabata、” 高伸張下におけるゴムのエネルギー弾性”、Rubber Chemistry and Technology に投稿準備中
- 12) 山下義裕、川端季雄、” ゴムの二軸伸張強度におけるカーボンブラック補強の効果”、日本ゴム協会誌投稿中